

Optische Spektroskopie an Chalkogenen und Porphyrinen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Sina Catherine Lippert

aus

Gießen

Marburg, Dezember 2017

Optische Spektroskopie an Chalkogenen und Porphyrinen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Sina Catherine Lippert

aus

Gießen

Marburg, Dezember 2017

Vom Fachbereich der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 15.02.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Koch
Zweitgutachter: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2018
Hochschulkennziffer: 1180

Abstract

In the present work, various chalcogens and a porphyrin compound were investigated by optical spectroscopy. The photoconductivity of these compounds was considered by photocurrent spectroscopy. In addition, WSe₂ monolayers were investigated on different substrates by photoluminescence.

The first part of this work deals with photocurrent spectroscopy of various chalcogen compounds, namely various selenidostannates in ionic liquids, K₂Hg₂Se₃ and K₂Hg₂Te₃, and a porphyrin [H₆TPyP][BiCl₆]₂. For this purpose, a newly established photocurrent setup was presented and characterized. With this setup it is possible to perform spectrally resolved measurements. Currents of up to a few 100 fA can be measured with the photocurrent setup. In addition, current-voltage curves can also be recorded by changing the detection technology.

The measurement of the different selenidostannates in ionic liquids of different dimensions showed that all the samples tested show a photocurrent depending on the applied voltage and the wavelength of the incident light. The spectrally resolved measurements show good agreement with the absorption measurements shown in [112]. The 1D samples show a distinct photocurrent below their main absorption edge, which gives an indication of optically active conduction states below the band edge. These states are not present in the 2D and 3D samples. All samples show in their current-voltage curves a clear Schottky behavior with breakdown voltages of less than 10 V.

K₂Hg₂Se₃ combines the properties of a salt with those of a semiconductor. The band edge of the material determined by the photocurrent measurements could be confirmed by absorption measurements. It shows a pronounced photocurrent of about 3 nA at 10 V applied voltage and a dark current of about 0.1 nA at 10 V applied voltage. The photocurrent and absorption measurements show good agreement with the 1.36 eV bandgap calculated by DFT methods.

Replacing selenium with tellurium in K₂Hg₂Se₃ yielded the third sample tested. This sample was prepared with the aim of improving the electrical conductivity in contrast to K₂Hg₂Se₃. In contrast to K₂Hg₂Se₃, K₂Hg₂Te₃ shows a higher dark current in the range of 100 nA as well as a higher photocurrent in the range of 200 nA at 10 V applied voltage. The goal of higher electrical conductivity could thus be confirmed. K₂Hg₂Te₃ shows a pronounced photocurrent, but the band gap of K₂Hg₂Te₃, which was also confirmed by absorption measurements, is shifted to lower energies in contrast to K₂Hg₂Se₃.

The final sample was a porphyrin named [H₆TPyP][BiCl₆]₂. The absorption as well as the photocurrent of this sample were compared with those of the already known porphyrin [H₆TPyP]Cl₆. It was shown that the optical properties of [H₆TPyP][BiCl₆]₂ can be attributed mainly to the porphyrin derivative. The [BiCl₆]³⁻ anions provide only more pathways for non-radiative recombination compared to the simple hydrochloride salt [H₆TPyP]Cl₆. [H₆TPyP][BiCl₆]₂ shows a relatively high dark current of about 20 nA at 15 V applied voltage. Compared to the dark current, the photocurrent proved to be very small. It only assumed values in the range of 600 fA at 10 V applied voltage and illumination with the complete white light spectrum.

In the second part of this thesis, the photoluminescence and the time-resolved photoluminescence of WSe₂ monolayers deposited on different substrates were investigated. The investigations were carried out both at room temperature and at 10K.

The spectral components of excitons, trions, biexcitons, and bound states, which contribute to the photoluminescence spectrum, were identified. The energetic position and intensity of these spectral contributions were compared dependent on to the excitation density for the different substrates. At room temperature, a small change in the energetic position of the exciton emission could be detected as a function of the refractive index of the substrate. At low temperatures, the monolayers on the different substrates showed a relatively similar energetic position of the individual states. Interestingly, CVD grown WSe₂ on sapphire shows a very similar emission behavior at low temperatures as exfoliated WSe₂ on sapphire. At room temperature, on the other hand, CVD grown WSe₂ on sapphire behaves differently in its emission properties than the exfoliated samples. The emission of the CVD grown monolayer on sapphire shows a significant redshift in the energetic position which can be attributed to tensions caused by the growing conditions. Monolayers, where a low intensity ratio of excitons to trions and a high degree of polarization has been found at room temperature, show a biexcitonic state and most different species at low temperatures.

The reproducibility of the emission of monolayers on different substrates is influenced by the roughness of the substrate and the size of the monolayer. For samples with uneven substrate, the reproducibility of the photoluminescence is limited. The same applies to too small monolayer flakes. Another influence on the reproducibility of the μ PL spectra seems to be that of heating the sample after production. Samples that have not been baked out will typically have a lower PL intensity compared to baked samples on the same substrate material due to adhesive residue or other contamination of the sample.

The use of hBN as a buffer material between substrate and monolayer leads to a very similar appearance of all μ PL spectra. By using hBN, the type of substrate underlying the hBN does not seem to play too much a role.

The decay times of the photoluminescence of the monolayers on the different substrates show a dependence on the pumping density. With increasing excitation density, the photoluminescence drops faster. This behavior is due to exciton-exciton annihilation. At 10 K, on the other hand, the occurrence of excitonic states determines the cooldowns of photoluminescence. The decay times of the WSe₂ monolayers on different substrates are very reproducible. Only small variations can be detected.

The samples in which hBN was used as a buffer layer have a faster decay time than their counterpart without hBN.

Inhalt

1.	Einleitung.....	1
2.	Photostrom-Spektroskopie an Chalkogeniden und Porphyrinen	5
2.1	Einleitung.....	6
2.2	Theoretische Grundlagen	9
2.2.1	Photostrom.....	9
2.2.2	Grundlegende Konzepte.....	10
2.2.3	Parameter für die Beschreibung von Photoleitfähigkeit.....	20
2.3.	Experimentelle Methoden	32
2.3.1.	Versuchsaufbau zur Messung der linearen Absorption	32
2.3.2.	Versuchsaufbau des Photostrom-Messplatzes	33
2.3.3.	Versuchsaufbau zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien.....	37
2.4.	Verwendete Proben	38
2.4.1	Selenidostannate in ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dimensionen	38
2.4.2	Herstellung von $K_2Hg_2Se_3$	39
2.4.3	Herstellung von $K_2Hg_2Te_3$	39
2.4.4	Synthese eines auf Porphyrinderivaten basierenden organisch-anorganischen Hybridmaterials.....	40
2.5	Ergebnisse	41
2.5.1.	Selenidostannate in ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dimensionen	41
2.5.2.	Photostrom- und Absorptionsmessungen an $K_2Hg_2Se_3$	43
2.5.3.	Photostrom- und Absorptionsmessungen an $K_2Hg_2Te_3$	47
2.5.4.	Photostrom- und Photolumineszenz-Messungen an einem auf Porphyrinderivaten basierenden organisch-anorganischen Hybridmaterial	49
2.6	Zusammenfassung der Photostrom-Spektroskopie.....	54
3	Einfluss des Substrats auf die optischen Eigenschaften von WSe_2 Monolagen.....	57
3.1	Einleitung.....	58
3.2	Theoretische Grundlagen	60
3.2.1.	Die Chemie von Chalkogeniden und Übergangsmetallen.....	60
3.2.1.1.	Chemie von Chalkogeniden.....	60
3.2.1.2.	Chemie von Übergangsmetallen	62
3.2.2.	Struktur und physikalisch chemische Eigenschaften von Monolagen TMDs	63
3.2.2.1.	Struktur von Monolagen	63

3.2.2.2. Defekte, Versetzungen und Korngrenzen	63
3.2.2.3. Dotierung in 2D TMDs	64
3.2.2.4. Eigenschaften von 2D TMDs	64
3.2.3. Elektronische Bandstruktur von 2D TMDs	66
3.2.4. Photolumineszenz von 2D TMDs	72
3.2.5. Exzitonen in 2D TMDs	74
3.2.6. Spin-Tal-Wechselwirkung in 2D TMDs	85
3.3 Experimentelle Methoden	88
3.3.1 Versuchsaufbau zur Untersuchung der Mikro-Photolumineszenz	88
3.3.2 Polarisationsabhängige Messungen	92
3.4 Probencharakterisierung	93
3.4.1 WSe ₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten	93
3.4.2 Probenherstellung	96
3.5 Diskussion der Ergebnisse	98
3.5.1. µPL-Spektren	98
3.5.1.1. µPL-Spektren bei Raumtemperatur	98
3.5.1.2. µPL-Spektren bei tiefen Temperaturen	103
3.5.1.3 Einfluss der Polarisation auf die µPL-Spektren bei 10K	105
3.5.1.4. Zusammenhang zwischen Anregungsdichte und µPL	109
3.5.1.5. Reproduzierbarkeit der µPL-Spektren bei Raumtemperatur	116
3.5.2. µPL-Transienten	117
3.5.2.1. µPL-Transienten bei Raumtemperatur	117
3.5.2.2. Anpassung der µPL-Transienten bei Raumtemperatur durch eine bimolekulare Funktion	120
3.5.2.3. µPL-Transienten bei tiefen Temperaturen	121
3.5.2.4. Reproduzierbarkeit der Abklingzeiten bei Raumtemperatur	123
3.5.3. Ausblick: zeitaufgelöste µPL-Messungen mittels Streak-Kamera	125
3.6 Zusammenfassung der Untersuchungen an WSe ₂ Monolagen	133
4. Zusammenfassung	135
5. Appendix	139
5.1 Reproduzierbarkeit der Spektren bei Raumtemperatur	139
5.2 Reproduzierbarkeit der Transienten bei Raumtemperatur	149
6. Literaturverzeichnis	157

7.	Eigene Veröffentlichungen	179
7.1	Akzeptierte Paper	179
7.2	Paper in Bearbeitung	179
8.	Wissenschaftlicher Werdegang	181
9.	Danksagung	183

1. Einleitung

Die Suche nach innovativen, neuen Materialien für elektronische Anwendungen ist ein starker Antrieb für die Forschung in Chemie und Physik heutzutage. Viele solcher Materialien werden auf dem Gebiet der Oxide und Chalkogenide der vierten und fünften Periode gefunden [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]. Materialien bestehend aus Chalkogeniden werden intensiv untersucht für sowohl industrielle Anwendungen wie auch in der Grundlagenforschung. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (CIGS) wird heutzutage in vielen Lehrbüchern, als eine der bedeutendsten Verbindungen, für die Veränderbarkeit der Bandlücke in Abhängigkeit des Gallium-Anteils erwähnt [9]. CIGS und verschiedenen Abänderungen davon sind für eine Effizienz von mehr als 20% in der Photovoltaik bekannt [10].

In den letzten Jahrzehnten haben poröse Chalkogenid-Strukturen immer mehr Aufmerksamkeit erregt [11], [12], [13], [14], [15], [16]. Durch die Kombination aus Porosität und halbleitenden Eigenschaften sind Chalkogenide ein interessanter Kandidat für elektronische Gerätschaften [13], Photokatalysoren [14], schnelle ionische Leiter [15] und Ionenaustauscher [16]. Die spezifischen Funktionsweisen von porösen Chalkogenid-Materialien hängt vor allem von der Gitterstruktur ab, welche eng mit der Zusammensetzung und Topologie des Materials verbunden ist [13], [17]. Poröse Chalkogenid-Materialien wurden typischerweise in einer sogenannten „one-pot“ solvothermischen Synthese hergestellt, bei der die Zusammensetzung und Topologie des entstehenden Materials durch das Element, welches für die Synthese benutzt wurde, bestimmt wurde [18], [19]. Besser kontrollierbare, stufenweise Reaktionen, welche die Umwandlungen von identifizierbaren Phasen beinhalten, um geschickt die gewünschten Eigenschaften zu erlangen, sind eher selten vertreten [20]. Die meisten dieser Methoden beruhen auf Dimerisierung oder Polymerisierung von ungesättigten Molekülen oder auf dem Austausch einzelner Moleküle in dem porösen Material [21]. Dahingegen sind Methoden die das Aufbrechen und die Reformation von Bindungen in anorganischen Festkörpern beinhalten eher selten, da durch diesen Rekonstruktionsprozess häufig die Kristallinität abnimmt [22].

Andere Chalkogenid-Verbindungen beinhalten schwere Metalle, meistens Gold oder Bismut, seltener Blei oder Quecksilber [23], [24], [25], [26], [27]. Die Quecksilberchemie zeichnet sich durch eine große Vielfalt von möglichen Strukturen aus [28], [29], [30]. Die Arbeit mit Quecksilber ist jedoch eher selten, da Quecksilber sehr giftig ist [31]. Während organische Verbindungen aus Quecksilber häufig unbeständig sind und dadurch leicht eingeatmet oder durch die Haut absorbiert werden können, sind die meisten anorganischen Verbindungen Salzen ähnlich. Dies führt dazu, dass sie relativ leicht zu handhaben sind. Zudem ist die Kombination aus Quecksilber und Selen dafür bekannt, dass sie der Toxizität entgegenwirkt [32]. Vom physikalischen Standpunkt aus gesehen bedingt die Anwesenheit von Atomen aus sehr schweren Elementen besondere Materialeigenschaften. Diese sind besonders im Hinblick auf thermoelektrische und opto-elektronische Anwendungen in Sensoren zu beachten, deren Eigenschaften durch die Verwendung von Elementen, die aus einer Gruppe von Verbindungen mit ähnlicher Struktur stammen, verändert werden können [33]. Um die thermische Leitfähigkeit zu senken, ist der Zusatz einer salzähnlichen Charakteristik wünschenswert [34].

Durch den Austausch von einem leichteren Chalkogen durch ein schwereres, in dem in dieser Arbeit behandelten Fall von Selen durch das schwerere Chalkogen Tellur, kann die elektrische Leitfähigkeit einer Verbindung erhöht und die Wärmeleitfähigkeit gesenkt werden sollte. Durch die Veränderung der

Metallzusammensetzung in zum Beispiel CIGS kann die Bandlücke zwischen 1,0 und 1,7 eV variiert werden. Ändert man jedoch das Chalkogen oder mischt verschiedene Chalkogenide bei, kann eine noch größere Veränderung der elektronischen Struktur festgestellt werden. Es ist allgemein verstanden, dass durch den Austausch von Schwefel durch Selen oder Tellur die Bandlücke kleiner wird.

Eine weitere, in der heutigen Zeit intensiv untersuchte Gruppe der Chalkogenid-Verbindungen sind die Übergangsmetall-Dichalkogenide (TMDs, engl.: „transition-metal dichalcogenides“). Zu dieser Gruppe zählen Materialien, wie zum Beispiel Molybdädisulfid (MoS_2), Molybdädiselenid (MoSe_2), Wolframdisulfid (WS_2) und Wolframdiselenid (WSe_2). Die älteste bekannte Probe aus MoS_2 ist über 2,9 Millionen Jahre alt [35]. Sie weisen eine sehr einfache Struktur auf und decken ein weites Spektrum an Eigenschaften ab, welches von Isolatoren über Halbleiter bis hin zu Leitern reicht. In letzter Zeit ist das Interesse an TMDs stark angestiegen, da sie als Monolagen, auch 2D Materialien genannt, außerordentliche optische und elektronische Eigenschaften besitzen. Als eine halbleitende Alternative zu Graphen zeigen TMDs vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten in der Photonik [36] [37], der Optoelektronik [38], [39], der „Valleytronic“ [40], bei Feldeffekt-Transistoren [41], Gas-Sensoren [42], mechanischen Resonatoren [43], [44] und Energiespeichergeräten [45].

Die Bandstruktur von TMDs ändert sich drastisch, wenn man von einem Festkörper zu einer Monolage übergeht. Im Festkörper besitzen TMDs eine indirekte Bandlücke, während Monolage eine direkte Bandlücke aufweisen [45]. Hier zeigt sich die wichtige Rolle der Bindung zwischen den einzelnen Lagen [45]. Des Weiteren sind die elektrischen Eigenschaften von TMD Monolagen sehr sensitiv auf Änderungen in Temperatur, Druck und Verspannung.

Im Jahre 1970 haben Consadori und Frindt erstmals Bilagen aus WSe_2 durch mechanisches Exfolieren hergestellt [46]. Heutzutage ist die sogenannte „scotch tape“-Methode die am häufigsten verwendete Methode um Monolagen von WSe_2 aus dem Festkörper zu gewinnen [47], [48], [49], [50], [51]. WSe_2 Monolagen können aber auch durch chemische Exfolierung [52], [53], [54], chemische Dampfabscheidung (CVD) [55], [56], [57], [58], [59], Metall-Organische chemische Dampfabscheidung (MOCVD) [60], hydrothermische Exfolierung [61], flüssige Exfolierung [62], [63], [64] und physikalische Dampfabscheidung [65], [66] hergestellt werden. Da der Großteil dieser Fabrikationstechniken jedoch keine perfekten Monolagen liefert, hat sich der Fokus der heutigen Forschung auf die Produktion von Monolagen mit einer möglichst hohen Qualität gelegt [51], [67], [68].

Als weiteres interessantes Material wurden in der vorliegenden Arbeit Porphyrin-Derivate untersucht. Porphyrine haben sich in vielen Feldern der Chemie als besonders ausgewiesen. Diese Felder reichen von Oberflächenmodifikationen [69], [70], [71], [72], zu molekularer Elektronik bis hin zu Photovoltaik [73], [74], [75], [76], [77], [78]. Neben ihrem natürlichen Vorkommen [79], [80], [81], kommen Porphyrine in der künstlichen Photosynthese [82], [83], in der Photokatalyse [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], in Sensoren [91], [92], [93] und in medizinischen Anwendungen [94], [95], [96], [97] zum Einsatz. Eine weniger bekannte Unterklasse sind Porphyrine, welche N-H Protonierungen an allen vier Pyrrole Ringen besitzen. Diese Porphyrin Diacide zeigen eine Verzerrung der Porphyrin Skelette [98], [99], [100] und eine Verschiebung in den elektronischen Eigenschaften hin zu einem akzeptorartigen Verhalten. Dieses Verhalten kann dazu genutzt werden, verschiedene organische Donator-Akzeptor-Materialien zu konstruieren, welche Photoleitfähigkeit zeigen und als Prototypen für photovoltaische Anwendungen getestet werden können

[101], [102], [103], [104], [105], [106]. Die grundlegenden strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften von Porphyrinderivaten sind gut erforscht [98], [99], [100], [107], [108], [109]. Sie wurden jedoch selten dazu benutzt, um kristalline Hybridmaterialien bestehend aus organischen und anorganischen Komponenten zu bilden. Typischerweise kombinieren organisch-anorganische Hybridmaterialien die leichte Modifizierbarkeit von der organischen Komponente mit der Stabilität und den verschiedenen spezifischen Eigenschaften der anorganischen Komponente. So können Materialien entstehen, die völlig neue Eigenschaften besitzen [110], [111]. Hybridmaterialien, die auf Porphyrinen und ihren Metallkomplexen basieren, wurden mit Erfolg in verschiedenen Gebieten angewandt.

In dieser Arbeit werden einerseits verschiedene neue dreidimensionale Chalkogenid-Verbindungen und Porphyrin-Derivate mittels Photostrom-Spektroskopie untersucht (Kapitel 2). Photostrom-Messungen können dabei Auskunft über die Leitfähigkeit eines Materials unter Beleuchtung geben. Bei Materialien mit Bandlücke können durch Photostrom-Messungen auch Informationen über die energetische Position dieser Bandlücke gewonnen werden. Andererseits wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss des zugrunde liegenden Substrats auf die zweidimensionale Chalkogenid-Übergangsmetall-Verbindung WSe_2 mittels Photolumineszenzmessungen untersucht (Kapitel 3). Hierbei können die exzitonischen Moden mittels zeitintegrierter und zeitaufgelöster Spektroskopie erfasst und das Abklingverhalten der Emission für unterschiedliche Substrate verglichen werden.

2. Photostrom-Spektroskopie an Chalkogeniden und Porphyrinen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zuerst ein Aufbau zum Untersuchen von Photoströmen an bekannten Halbleitermaterialien etabliert und dieser anschließend zur Vermessung neuer Materialien aus der Gruppe der Chalkogenide oder Porphyrine verwendet. Die Etablierung dieses Messaufbaus erfolgte, da über die elektronische Struktur dieser Proben nichts bekannt war und mittels Photostrommessungen sowohl Aussagen bezüglich der Bandkante bei Halbleitermaterialien wie auch der Leitfähigkeit getroffen werden können. Dieser Aufbau soll zunächst vorgestellt und die verschiedenen Anwendungsmöglichkeiten diskutiert werden. Dabei werden zuerst einige Grundbegriffe und der theoretische Hintergrund von Photostrom-Messungen erläutert. Anschließend werden einige Parameter, die zur Beschreibung von Photostrom-Spektroskopie-Messungen wichtig sind, diskutiert. Danach wird die Herstellung der verwendeten Proben, die zum einen zur Gruppe der Chalkogenide und zum anderen zur Gruppe der Porphyrine zählen, erläutert. Im Anschluss daran werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die Proben wurden zusätzlich mithilfe von Absorptions-Messungen und Photolumineszenz-Messungen charakterisiert. Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse für die Chalkogenid-Proben sind in Zusammenarbeit mit der Gruppe für anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen entstanden und wurden in [112] und [113] veröffentlicht. Die Ergebnisse für die Porphyrin-Proben sind in Zusammenarbeit mit der Gruppe für anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Dr. Johanna Heine entstanden und wurzeln in [114].

2.1 Einleitung

Photostrom-Messungen ermöglichen die Untersuchung der Leitfähigkeit eines Materials in Abhängigkeit der Intensität und Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. Bei Materialien mit Bandlücke können durch Photostrom-Messungen auch Informationen über die energetische Position der Bandlücke gewonnen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier verschiedene Materialsysteme mittels Photostrom-Spektroskopie untersucht. Die untersuchten Materialien wurden so gewählt, dass die ersten drei zur Gruppe der Chalkogen-Verbindungen gehört und die letzte eine Porphyrin-Verbindung ist.

In Kapitel 2.2 werden die theoretischen Grundlagen der Photostrom-Spektroskopie besprochen. Dabei wird zuerst ein kurzer allgemeiner Überblick über die Prozesse, die bei der Photostrom-Spektroskopie stattfinden gegeben (Kapitel 2.2.1.). Anschließend werden die drei für den Photostrom wichtigsten Mechanismen, namentlich die Absorption, die Art der elektrischen Kontakte und der Transportmechanismus, diskutiert (Kapitel 2.2.2.). In Kapitel 2.2.3. werden einige Parameter, die häufig für die Beschreibungen von Photoströmen verwendet werden eingeführt.

In Kapitel 2.3. werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten vorgestellt. Dabei wird der Photostrom-Messplatz besonders ausführlich behandelt. Kapitel 2.4. behandelt die verwendeten Proben und ihre Herstellung.

In Kapitel 2.5 werden die gewonnenen Ergebnisse an den untersuchten Proben vorgestellt. Die in Abschnitt 2.5.1 vorgestellten Ergebnisse sind an Selenidostannate in ionischen Flüssigkeiten gemessen worden. Dabei unterscheiden sich die einzelnen Proben in der Zusammensetzung und ihrer Dimension. Poröse Chalkogenid-Strukturen haben in den letzten Jahrzehnten zunehmende Aufmerksamkeit erregt [11], [12], [13], [14], [15], [16]. Durch die Kombination von Porosität mit halbleitenden Eigenschaften sind Chalkogenide ein interessanter Kandidat für elektronische Gerätschaften [13], Photokatalysoren [14], schnelle ionische Leiter [15] und Ionenaustauscher [16]. Die spezifischen Eigenschaften von porösen Chalkogenid-Materialien hängen vor allem von der Gitter-Struktur ab, die eng mit der Zusammensetzung und Topologie des Materials verbunden sind [13], [17]. Typischerweise werden solche Strukturen in einer sogenannten „one-pot“ solvothermischen Synthese hergestellt. Dabei bestimmt das Element, dass für die Synthese benutzt wurde, die Zusammensetzung und Topologie des entstehenden Materials [18], [19]. Besser kontrollierbare, stufenweise Reaktionen, welche die Umwandlungen von identifizierbaren Phasen beinhalten, um geschickt die gewünschten Eigenschaften zu erlangen, sind eher selten vertreten [20]. Die meisten dieser Methoden beruhen auf Dimerisierung oder Polymerisierung von ungesättigten Molekülen oder auf dem Austausch einzelner Moleküle in dem porösen Material [21]. Dahingegen sind Methoden, die das Aufbrechen und die erneute Bildung von Bindungen in anorganischen Festkörpern beinhalten eher selten, da durch diesen Restrukturierungsprozess häufig der kristalline Charakter abnimmt [22].

In [115], [116] und [117] wurde über eine aufbauende Strategie für die Synthese von verschiedenen neuen mikroporösen Chalkogeniden berichtet. Diese basieren auf der Reaktion von den diskreten molekularen Einheiten $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ und $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ in ionischen Flüssigkeiten. Ionische Flüssigkeiten haben sich zudem als eine hervorragende Umgebung für eine zeitnahe Reaktionskontrolle erwiesen [118].

Die Ergebnisse an $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ werden in Abschnitt 2.5.2 vorgestellt. $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ gehört zur Gruppe der Chalkogenide. Die Suche nach innovativen, neuen Materialien für elektronische Anwendungen ist

heutzutage ein wichtiger Antrieb für die Forschung in Chemie und Physik. Viele solcher Materialien wurden auf dem Gebiet der Oxide und Chalkogenide der vierten und fünften Periode gefunden [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8]. Manche Verbindungen beinhalten auch schwere Metalle, meistens Gold oder Bismut, seltener Blei oder Quecksilber [23], [24], [25], [26], [27].

Die Quecksilberchemie zeichnet sich durch eine große Vielfalt von möglichen Strukturen aus [28], [29], [30]. Die Arbeit mit Quecksilber ist jedoch selten, da Quecksilber sehr giftig ist [31]. Organische Verbindungen aus Quecksilber sind meist unbeständig und könnten hierdurch leicht eingeatmet oder durch die Haut absorbiert werden. Die meisten anorganischen Verbindungen hingegen ähneln Salzen und sind damit relativ leicht zu handhaben. Zudem sind Kombinationen aus Quecksilber und Selen dafür bekannt, dass sie der Toxizität entgegenwirken [32]. Vom physikalischen Standpunkt aus gesehen, bedingt die Anwesenheit von Atomen aus sehr schweren Elementen besondere Materialeigenschaften. Diese sind insbesondere im Hinblick auf thermoelektrische und opto-elektronische Anwendungen in Sensoren interessant, welche durch die Verwendung von Elementen, die aus einer Gruppe von Verbindungen mit ähnlicher Struktur stammen, weiter eingestellt werden können [33]. Um die thermische Leitfähigkeit zu senken, ist der Zusatz einer Salz-ähnlichen Charakteristik wünschenswert [34].

Molekulare ortho-Quecksilber Anionen, wie $[\text{HgCh}_4]^{6-}$ [119], [120] ebenso wie lineare $[\text{HgCh}_2]^{2-}$ oder planare $[\text{HgCh}_3]^{4-}$ -Einheiten [121] (Ch=S, Se) sind seit einer langen Zeit bekannt. Sie wurden bisher jedoch nur in Bezug auf ihre strukturellen Besonderheiten diskutiert. Über komplexere Quecksilberverbindungen wie zum Beispiel 1D- $\{[\text{Hg}_3\text{Ch}_4]^{2-}\}$ (Ch= S, Se, Te) [122], [123] oder 3D- $\{[\text{Hg}_6\text{Ch}_7]^{2-}\}$ (Ch= S, Se) [123], [124], [125] wurde als Halbleiter mit sehr großer Bandlücke berichtet. Die meisten Synthesen von innovativen Chalkogenidomerkuraten, besonders solche mit schweren Elementen, waren auf kleine Ausbeuten oder eine schlechte Reinheit begrenzt.

Als dritte Verbindung wurde $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ untersucht (Ergebnisse in Kapitel 2.5.3). Durch den Austausch von Selen durch ein schwereres Element derselben Gruppe im Periodensystem kann die elektrische Leitfähigkeit erhöht und die Wärmeleitfähigkeit gesenkt werden. Chalkogenid-haltige Materialien werden sowohl für industrielle Anwendungen als auch in der Grundlagenforschung intensiv untersucht. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$ (CIGS) wird heutzutage in vielen Lehrbüchern, aufgrund der Veränderbarkeit seiner Bandlücke in Abhängigkeit des Gallium-Anteils erwähnt [9]. Mit CIGS und verschiedenen Abwandlungen davon werden in der Photovoltaik Effizienten von mehr als 20% erreicht [10].

Durch die Veränderung der Metallzusammensetzung in CIGS kann die Bandlücke zwischen 1,0 und 1,7 eV variiert werden. Ändert man jedoch das Chalkogen oder mischt verschiedene Chalkogenide bei, kann eine noch größere Veränderung der elektronischen Struktur erreicht werden. Es wurde gezeigt, dass bei dem Austausch von Schwefel durch Selen oder Tellur die Bandlücke kleiner wird.

Als letzte Probe wurde ein auf einem Porphyrinderivaten basierende organisch-anorganischen Hybridmaterial gewählt und die Ergebnisse sind in Kapitel 2.5.4 vorgestellt. Porphyrine weisen sich in vielen Feldern der Chemie als besonders aus. Diese Felder reichen von Oberflächenmodifikationen [69], [70], [71], [72], über molekularer Elektronik bis hin zu Solarzellen [73], [74], [75], [76], [77], [78]. Neben ihrem natürlichen Vorkommen [79], [80], [81], kommen Porphyrine in der künstlichen Photosynthese [82], [83], in

der Photokathalyse [84], [85], [86], [87], [88], [89], [90], in Sensoren [91], [92], [93] und in medizinischen Anwendungen [94], [95], [96], [97] zum Einsatz.

Eine weniger bekannte Unterklasse sind Porphyrine, die N-H Protonierungen an allen vier Pyrrol-Ringen besitzen. Diese Porphyrin Diacide bewirken eine Verzerrung der Porphyrin Skelette [98], [99], [100] und eine Verschiebung in den elektronischen Eigenschaften hin zu einem Akzeptor-artigen Verhalten. Dieses Verhalten kann dazu genutzt werden, verschiedene organische Donator-Akzeptor Materialien zu konstruieren, welche Photoleitfähigkeit zeigen und als Prototypen für photovoltaische Anwendungen getestet werden können [101], [102], [103], [104], [105], [106].

Die grundlegenden strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften von Porphyrinderivaten sind gut erforscht [98], [99], [100], [107], [108], [109]. Sie wurden jedoch selten dazu verwendet, um kristalline Hybridmaterialien bestehend aus organischen und anorganischen Komponenten zu bilden. Typischerweise kombinieren organisch-anorganische Hybridmaterialien die leichte Modifizierbarkeit der organischen Komponente mit der Stabilität und den verschiedenen spezifischen Eigenschaften der anorganischen Komponente. So können Materialien entstehen, die völlig neue Eigenschaften besitzen [110], [111]. Hybridmaterialien, die auf Porphyrinen und ihren Metallkomplexen basieren, wurden mit Erfolg in verschiedenen Gebieten angewandt.

Halogenidometalat-Anionen sind in den letzten Jahren als Teilbaustein von Hybridmaterialien immer bekannter geworden, besonders durch die Entdeckung und Erforschung von Hybrid-Perovskiten für Solarzellen-Applikationen [126], [127].

2.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen einer Photostrom-Messung erklärt werden. Dabei werden zuerst die physikalischen Prozesse einer Photostrom-Messung beschrieben. Anschließend werden die drei wichtigsten Prozesse, die zum Entstehen eines Photostroms beitragen, vorgestellt. Diese Prozesse sind das Verhalten der Elektronen nach optischer Anregung, das Verhalten der unterschiedlichen elektrischen Kontakte und die Transporteigenschaften eines Materials. Zum Schluss werden noch einige Parameter, die für die Beschreibung von Phänomenen der Photoleitfähigkeit verwendet werden, eingeführt. Die theoretischen Darstellungen in diesem Kapitel orientieren sich an [128].

2.2.1 Photostrom

Generell erfordern Photostrom-Messungen die folgenden vier Schritte: (1) Beleuchtung der Probe mit monochromatischem Licht, das durch einen Monochromator erzeugt wird, (2) elektrische Kontaktierung der Probe, (3) Anlegen einer Spannung an die Probe und (4) Messung des Stroms. Durch die Beleuchtung werden Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband angehoben. In einem alternativen Bild entspricht dies der Erzeugung von negativ geladenen Elektronen im Leitungsband und positiv geladenen Löchern im Valenzband. Nach der initialen Anregung verlieren die Ladungsträger ihre überschüssige Energie an Gittervibrationen und relaxieren so zu einem Bänderminimum. In Abbildung 1 ist eine solche Anregung schematisch für eine Halbleiter-Bandstruktur in Real-Raum Koordinaten gezeigt. Das Anlegen einer externen Spannung im nächsten Schritt führt zur Ausbildung eines elektrischen Feldes innerhalb der Probe. Dadurch werden die Bänder leicht gekippt. Die Kombination der resultierenden Bandverkipfung und des elektrischen Feldes führt zu einer Beschleunigung der Ladungsträger zu den Kontakten. Das Resultat ist ein messbarer Photostrom, welcher Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Materialien erlaubt. Der gemessene Photostrom ist hierbei abhängig von der Absorption der Probe bei der Anregungswellenlänge, der Leitfähigkeit des Materials und der Art und Größe des Kontaktwiderstands zwischen Probe und Wolframnadel.

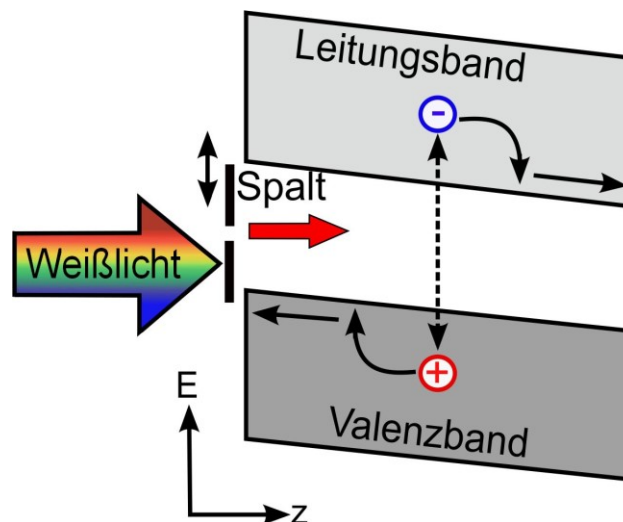


Abbildung 1 Schematische Darstellung des Photostrom-Prozesses in einem Halbleiter. Die Bandstruktur ist in Real-Raum-Koordinaten gezeigt. Ein Elektron wird durch einfallendes Licht vom Valenzband ins Leitungsband angehoben. Durch eine angelegte Spannung kippt die Bandstruktur leicht, sodass Elektronen und Löcher zu den Kontakten beschleunigt werden und somit zum Photostrom beitragen.

2.2.2 Grundlegende Konzepte

Viele photoelektrische Effekte können durch einfache Konzepte beschrieben werden, welche die Aktivität von Elektronen in einem Material berücksichtigen. Zu diesen Konzepten zählen die optische Absorption, der elektrische Transport und der Einfang von freien Ladungsträgern. Optische Absorption erzeugt an geeigneten Übergängen freie Ladungsträger. Die erzeugten freien Ladungsträger ergänzen hierbei die intrinsische Leitfähigkeit des Materials. Der Einfang von freien Ladungsträgern führt entweder zur Rekombination oder zu Elektronen in tiefer liegenden Zuständen. Diese Effekte sind in Abbildung 2 schematisch dargestellt. Die intrinsische optische Absorption (Abbildung 2 (a)) stellt die Anregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband dar. Bei der extrinsischen Absorption wird entweder ein Elektron aus einer Störstelle im Kristall in das Leitungsband angehoben (Abbildung 2 (b)) oder ein Elektron wird aus dem Valenzband in eine Störstelle im Kristall angehoben (Abbildung 2 (c)) [129].

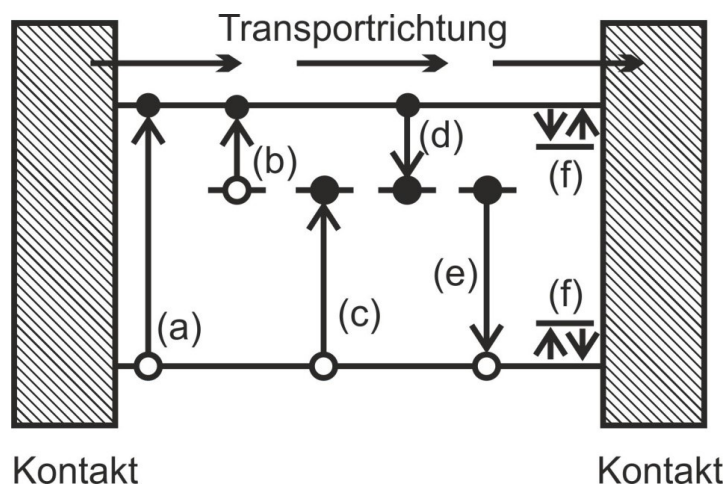


Abbildung 2 Hauptübergänge und Phänomene, die mit dem photoelektrischen Effekt in einem homogenen Halbleiter assoziiert werden. (a) intrinsische Absorption, (b) und (c) extrinsische Absorption, (d) und (e) Elektroneneinfang und Rekombination, (f) Elektronen fallen auf einen Zustand kurz unterhalb des Leitungsbandes oder kurz oberhalb des Valenzbandes und werden wieder freigelassen

Optische Absorption

Optische Absorption kann quantitativ durch die Absorptionskonstante α beschrieben werden. Bei der Beschreibung der optischen Absorption werden die Effekte, die durch Reflexion oder Interferenzen verursacht werden, vernachlässigt. In diesem vereinfachten Fall kann die Intensität des transmittierten Lichtes I durch das Beer'sche Gesetz

$$I = I_0 \exp(-\alpha d) \quad 1$$

angegeben werden [130]. Dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes und d entspricht der Dicke des Materials mit dem Absorptionskoeffizienten α .

Ein freies Elektron kann an einer Störstelle (Abbildung 2 (d)) oder ein freies Loch kann an einer Fehlstelle im Kristall eingefangen werden (Abbildung 2 (e)). Die Einfangrate kann durch den Einfangkoeffizienten β beschrieben werden. Die Rate an eingefangenen Ladungsträgern R_C , die mit einer Dichte von n vorliegen, durch eine Spezies, die mit der Dichte N vertreten ist, lässt sich wie folgt berechnen [128]:

$$R_C = \beta n N \quad 2$$

Der Einfangkoeffizient β wird häufig als Produkt eines Einfang-Wirkungsquerschnitts S und der mittleren thermischen Geschwindigkeit v dargestellt [131]:

$$\beta = \langle S(E)vS(E) \rangle = Sv \quad 3$$

Der Wert von β hängt von den Details des jeweiligen Einfangprozesses ab.

Wenn der Einfang eines freien Elektrons bzw. Lochs zu der Rekombination mit einem Loch bzw. Elektron führt, hat ein Rekombinationsprozess stattgefunden. Für die Rekombination von Elektronen und Löchern kann die Lebenszeit τ eines freien Ladungsträgers durch folgende Gleichung näherungsweise berechnet werden [131]:

$$\tau = \frac{1}{\beta N} = \frac{1}{SvN} \quad 4$$

Vergleicht man Gleichung 4 mit Gleichung 2 zeigt sich, dass die Rate des Einfangs (in diesem Fall also die Rekombinationsrate) gleich $\frac{n}{\tau}$ ist. Da im Gleichgewicht die Rekombinationsrate R_C gleich der Anregungsrate G (pro Einheitszelle und Sekunde) sein muss, ergibt sich der folgende Zusammenhang [128]:

$$n = G\tau \quad 5$$

Dies ist ein fundamentaler Zusammenhang in der Diskussion von allen photoelektrischen Phänomenen.

Ein eingefangener Ladungsträger an einer Störstelle kann entweder, wie grade beschrieben, rekombinieren oder er wird durch thermische Anregung (Abbildung 2 (f)) in das nächstliegende Band angehoben und rekombiniert dann von dort aus. Im letzteren Fall wird die Fehlstelle als Falle (engl.: „trap“) bezeichnet. Die thermische Rate, mit der Elektronen oder Löcher aus Störstellen befreit werden können, ist durch $R_d = n_t v \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ gegeben. Dabei ist n_t die Dichte an eingefangenen Ladungsträgern, v eine charakteristische Frequenz und ΔE stellt die benötigte Aktivierungsenergie dar, um einen Ladungsträger aus einer Störstelle zu befreien. Wenn $R_C > R_d$ ist, verhält sich die Störstelle wie ein Rekombinationszentrum, bei $R_C < R_d$ verhält sie sich wie eine Falle [128].

Die physikalische Situation eines elektrischen Stromflusses bei Beleuchtung (Abbildung 2) beinhaltet zwei weitere Effekte. Zum einen spielt die Art der Kontakte eine Rolle, zum anderen die Natur des Transportes der freien Ladungsträger. Beide Effekte werden im Folgenden betrachtet.

Die Photoanregung eines Elektrons vom Valenz- ins Leitungsband wird durch die intrinsische optische Absorption beschrieben. Bei einem direkten Halbleiter, bei dem das Minimum des Leitungsbandes am selben Punkt im k -Raum liegt, wie das Maximum des Valenzbandes, muss für einen vertikalen Übergang lediglich ein Photon absorbiert werden. Ein solcher Übergang wird auch direkter Übergang genannt. Die minimale Energie, die ein Phonon besitzen muss, um ein Elektron ins Leitungsband anzuheben, beträgt $\hbar\omega_{min} = E_G$. Wobei E_G die Energiedifferenz der direkten Bandlücke des Materials bezeichnet. Die Änderung von k bei einem solchen Übergang beträgt $\Delta k = k_{photon} \approx 0$. Der Impuls, der für einen Übergang benötigt wird, ist also sehr klein und kann vernachlässigt werden [132].

Bei einem indirekten Halbleiter, bei dem sich das Minimum des Leitungsbandes an einem anderen Punkt im k-Raum befindet als das Maximum des Valenzbandes, ist ein Übergang von dem höchsten Punkt des Valenzbandes in den niedrigsten Punkt des Leitungsbandes nur durch Absorption eines Photons und gleichzeitiger Absorption oder Emission eines Phonons möglich. In diesem Fall beträgt die Energie zur Überwindung der Bandlücke $E_G = \hbar\omega_{min} + E_{Phonon}$, dabei ist E_{Phonon} die Energie des Phonons, das für den Übergang benötigt wird. Dabei beschreibt ein positives Vorzeichen der Phononenenergie die Absorption eines Phonons und ein negatives Vorzeichen die Emission eines Phonons. Die Änderung des Impulses bei einem indirekten Übergang beträgt $\Delta k = k_{photon}$ [132].

Um den Wert der Absorptionskonstante α für einen intrinsischen optischen Übergang zu bestimmen, muss eine quantenmechanische Störungsrechnung durchgeführt werden, bei der der Effekt des einfallenden Lichtes als Störung in der Schrödinger-Gleichung berücksichtigt wird [133]. Für einen direkten Übergang hängt die Übergangswahrscheinlichkeit nur vom Quadrat des Matrixelements ab, das die Interaktion des Lichts mit den Elektronen beschreibt und ist damit ein Prozess erster Ordnung. Das Ergebnis dieser Betrachtung ist eine Variation von α für Photonenenergien $\hbar\omega \geq E_G$ entsprechend [133] und lautet

$$\alpha^2 = (\hbar\omega - E_G). \quad 6$$

Quantenmechanische Berechnungen von α für indirekte optische Übergänge ergeben eine Übergangswahrscheinlichkeit, die proportional zum Produkt des Quadrates des Matrixelements für Elektron-Phonon-Wechselwirkungen und dem Quadrat des Matrixelements für Elektron-Photon-Wechselwirkungen ist. Dabei stellt E_{pn} die Phononen-Energie dar. Die genaue Form sieht wie folgt aus [133]:

$$\alpha \propto \langle n \rangle (\hbar\omega + E_{pn} - E_G)^2 + (1 + \langle n \rangle) (\hbar\omega - E_{pn} - E_G)^2. \quad 7$$

Dabei stellt $\langle n \rangle$ die Bose-Einstein-Verteilung dar, die wie folgt beschrieben werden kann [133]:

$$\langle n \rangle = \left[\exp\left(\frac{E_{pn}}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad 8$$

Der erste Term von Gleichung 7 beschreibt die optische Absorption unter Absorption eines Phonons und der zweite Term die optische Absorption unter Emission eines Phonons. Da es sich hier um einen Prozess zweiter Ordnung handelt, fällt die Absorptionskonstante α kleiner aus als bei direkten Übergängen.

Einige der relevanten Effekte hängen von der Art der optischen Anregung ab und können wie folgt zusammengefasst werden [128]:

- (a) Für Materialien mit direkter Bandlücke (wie zum Beispiel GaAs oder CdTe) tritt die optische Absorption nahe der Oberfläche des Materials auf, für Materialien mit indirekter Bandlücke (wie zum Beispiel Si oder GaP) dringt das Licht auf Grund der geringeren Absorption viel tiefer ins Material ein.
- (b) Für Materialien mit direkter Bandlücke hängt der Wert der intrinsischen Photoleitfähigkeit, welche als der Anstieg der Leitfähigkeit durch intrinsische Absorption definiert ist, stark von der Lebensdauer der Ladungsträger an der Oberfläche ab. Für Materialien mit indirekter Bandlücke ist

Lebenszeit der Ladungsträger an der Oberflächen sehr viel weniger wichtig, sondern die Lebenszeit der Ladungsträger im Festkörper dominiert hier die intrinsische Photoleitfähigkeit.

- (c) Wenn ein Material mit direkter Bandlücke in einem Bauteil mit p-n-Übergang verwendet wird, wird eine kleinere Diffusionslänge L benötigt um Ladungsträger am Übergang zu sammeln als bei der Verwendung eines Materials mit indirekter Bandlücke.
- (d) Materialien mit direkter Bandlücke haben eine signifikant höhere Effizienz bei der intrinsischen Lumineszenz, welche die Rekombination von Elektronen und Löchern mit der Emission eines Photons beschreibt, da die Ladungsträger deutlich kürzere strahlende Rekombinationszeiten aufweisen als bei Materialien mit indirekter Bandlücke. Diese haben eine kleinere Effizienz bei der intrinsischen Lumineszenz, da ein größerer Wert der strahlenden Rekombinationslebenszeit konkurrierende Prozesse für nicht-strahlende Rekombination verstärkt.

Sind Störstellen am Absorptionsprozess beteiligt, spricht man von extrinsischer Absorption. Hier ist die Absorptionskonstante α proportional zur Dichte der absorbierenden Zentren N [128] und kann durch

$$\alpha = S_0 N \quad 9$$

beschrieben werden. Dabei stellt S_0 eine Proportionalitätskonstante dar, die häufig als optischer Wirkungsquerschnitt der Absorption bezeichnet wird. Der Wert und die Abhängigkeit der Photonenenergie von S_0 wurde mit einer Vielzahl an quantenmechanischen Näherungen berechnet [128].

Hier sollen nur zwei Grenzwerte betrachtet werden: (1) der Fall einer Störstelle mit einer kleinen Ionisationsenergie (eine flache Störstelle) bei der die Unsicherheit in der Position eines gebundenen Ladungsträgers Δx hoch ist, was zu einer kleinen Unsicherheit in Δk führt und (2) der andere Extremfall einer Störstelle mit einer hohen Ionisationsenergie (eine tiefe Störstelle) bei der die Wellenfunktion eines gebundenen Ladungsträgers lokalisiert ist und die Unsicherheit in Δk somit sehr groß ist.

- (1) Ein Wasserstoffmodell in der elektrischen Dipolnäherung kann im Falle der flachen Störstelle angewendet werden. Hierbei wird ein Übergang von dem Grundzustand in einen angeregten Zustand, der aus einer ebenen Welle besteht, betrachtet. Die Ionisationsenergie der Störstelle E_I kann durch die Ionisationsenergie eines Wasserstoffatoms E_H , die effektive Masse der freien Ladungsträger m^* , die freie Ladungsträgermasse m_0 und die dielektrische Konstante des Materials ε beschrieben werden:

$$E_I = E_H \left[\frac{\left(\frac{m^*}{m_0} \right)}{\varepsilon^2} \right] \quad 10$$

Die Abhängigkeit von S_0 von der Photonenenergie lässt sich dann wie folgt berechnen:

$$S_0(\hbar\omega) \propto \frac{(\hbar\omega - E_I)^{\frac{3}{2}}}{(\hbar\omega)^5} \quad 11$$

Dieser Ausdruck wächst sehr schnell für $\hbar\omega > E_I$ und zeigt ein relativ scharfes Maximum für $\hbar\omega = \frac{10}{7} E_I$.

- (2) Für den Fall der tiefliegenden Störstelle wurde eine Vielzahl von Modellen entwickelt [134], [135], [136], [137]. Das einfachste dieser Modelle ist das Delta-Funktionen-Modell für Störstellen [134], dass zu folgendem Ausdruck für S_0 führt, bei dem sich im Vergleich zur flachen Störstelle nur der Exponent im Nenner ändert:

$$S_0(\hbar\omega) \propto \frac{(\hbar\omega - E_I)^{\frac{3}{2}}}{(\hbar\omega)^3} \quad 12$$

Dieser Ausdruck wächst sehr schnell für $\hbar\omega > E_I$ und zeigt ein relativ scharfes Maximum für $\hbar\omega = 2E_I$.

Elektrische Kontakte

Um die freie Ladungsträgerdichte oder die elektrische Leitfähigkeit in einem Material zu vermessen, ist es nötig, dieses mit elektrischen Kontakten zu versehen, die normalerweise aus einem Metall bestehen. Die Fähigkeit eines Kontakts eine neutrale Ladung im Material beizubehalten, wenn Ladungsträger an dem anderen Kontakt durch ein elektrisches Feld abgesaugt werden, spielt eine Schlüsselrolle bei der Bestimmung der beobachteten Phänomene. Die generellen Effekte von elektrischen Kontakten zwischen Metall und Halbleiter können in drei Klassen eingeteilt werden: (a) Sperrkontakte, (b) ohmsche Kontakte und (c) Injektionskontakte. Die charakteristische Abhängigkeit des Stroms von der angelegten Spannung für diese drei Kontakte ist in Abbildung 3 dargestellt [128].

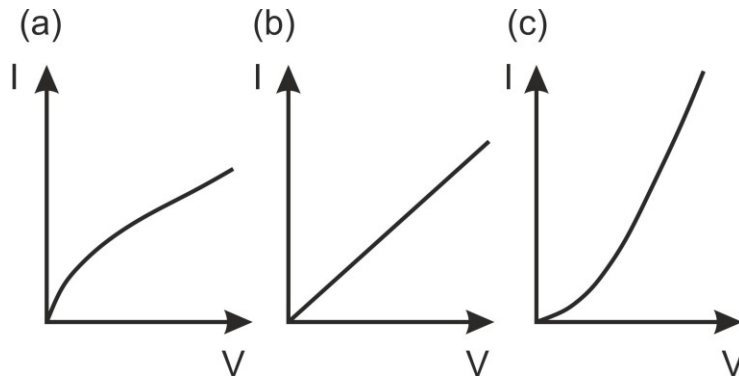


Abbildung 3 Wichtigste Variationen im Strom mit der angelegten Spannung (a) Sperrkontakt, (b) ohmscher Kontakt und (c) Injektionskontakt. Dabei ist auf der x-Achse die Spannung V und auf der y-Achse der Strom I aufgetragen.

Ein Sperrkontakt (Abbildung 3 (a)) kann die Ladungsträger nicht auffüllen, wenn sie durch ein elektrisches Feld aus dem Material abgesaugt werden. Mit steigender Spannung tritt hierdurch ein Sättigungsverhalten ein [128].

Ein ohmscher Kontakt (Abbildung 3 (b)) kann die Ladungsträger auffüllen. Die Kontakte tragen vernachlässigbar zum elektrischen Widerstand bei und der Strom ändert sich linear mit der angelegten Spannung [130].

Ein Injektionskontakt (Abbildung 3 (c)) verhält sich bei kleinen angelegten Spannungen wie ein ohmscher Kontakt, welcher unter einem sehr hohen angelegten elektrischen Feld betrieben wird. Durch den Kontakt eingebrachte Ladungsträger durchwandern das elektrische Feld, bevor durch dielektrische Relaxation

Ladungsneutralität hergestellt wird. Das Resultat hieraus ist ein Bereich im Material, der nicht elektrisch neutral ist [128].

Wenn der Effekt von Oberflächenzuständen in einem Material vernachlässigt werden kann, ist das einfachste Kriterium für das Verhalten eines Kontaktes die relative Höhe der Austrittsarbeit des Metalls $q\phi_m$ und der Austrittsarbeit des Halbleiters $q\phi_s$, welche der Energiedifferenz des Vakuum-Levels und des Fermi-Levels entspricht. Für einen n-dotierten Halbleiter ergibt sich ein Sperrkontakt für $q\phi_m > q\phi_s$. In diesem Fall werden Elektronen vom Halbleiter in das Metall transferiert und es entsteht eine Verarmungszone im Halbleiter. Ein ohmscher Kontakt wird beobachtet, wenn $q\phi_m < q\phi_s$. Hier werden Elektronen vom Metall in den Halbleiter transferiert, so dass eine Zone mit einem Elektronenüberschuss im Halbleiter entsteht. Für einen p-dotierten Halbleiter sind diese Relationen genau entgegengesetzt.

Sperrkontakte

Ein typischer Sperrkontakt für einen n-dotierten Halbleiter ist in Abbildung 4 links gezeigt. Ein solcher Kontakt wird auch Schottky-Barriere oder Schottky-Kontakt genannt. ϕ_D wird dabei als Diffusionspotential bezeichnet und $q\phi_D$ entspricht der Differenz zwischen der Austrittsarbeit des Metalls und des Halbleiters. Die Barrierenhöhe V_D , die ein Elektron überwinden muss, wenn es sich vom Metall in den Halbleiter bewegt, ist um $(E_C - E_F)$ größer als $q\phi_D$, wobei E_C die Energie des Leitungsbandes ist und E_F die Fermi-Energie im Halbleiter. Führt man die Elektronenaffinität χ_s des Halbleiters ein, kann die Barrierenhöhe V_D durch $V_D = (q\phi_m - \chi_s)$ ausgedrückt werden [128].

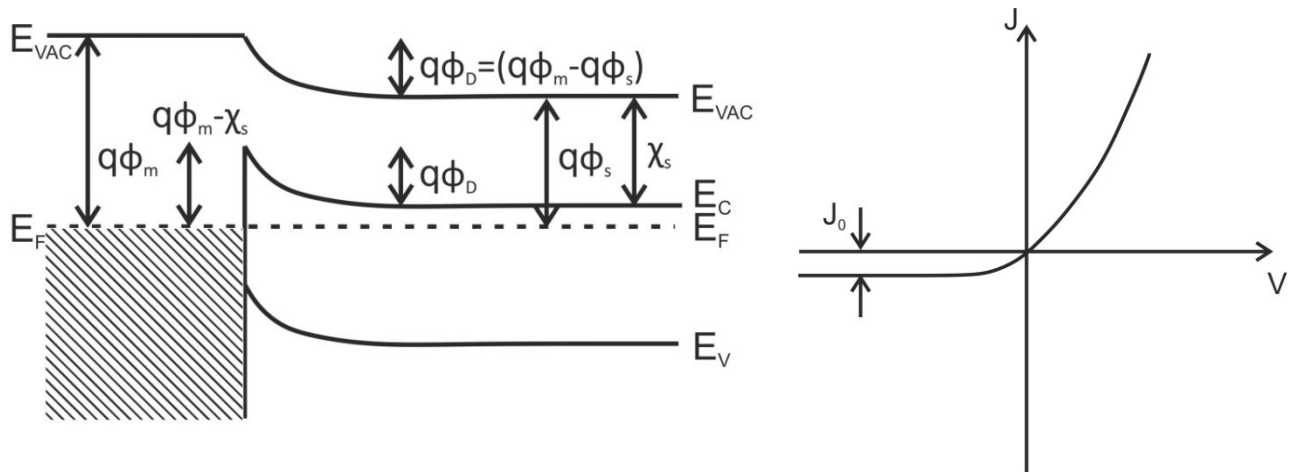


Abbildung 4 Links: Sperrkontakt mit Schottky-Barriere zwischen einem Metall und einem n-dotierten Halbleiter. Diese Art von Kontakt wird ausgebildet, wenn die Austrittsarbeit des Metalls größer ist als die des Halbleiters. Rechts: Beispiel einer Strom-Spannungs-Kurve für eine Sperrkontakt mit Schottky-Barriere in einem n-dotierten Halbleiter.

In der Verarmungszone des n-dotierten Halbleiter mit der Breite w_d gilt die Annahme, dass in ihr keine freien Elektronen vorliegen, die Ladung davon also nur aus der Ladung der ionisierten Donatoren N_{D+} besteht. In einem allgemeineren Fall besteht die Ladung in w_d aus den nicht durch negative Ladungen kompensierten positiven Ladung ($N_{D+} - N_{A-}$). Dabei ist N_{A-} die Anzahl der ionisierten Akzeptoren, welche sich unter Beleuchtung ändern kann [128].

Wenn eine Spannung an einen Sperrkontakt angelegt wird, hängt der beobachtete Strom sehr stark von der Richtung der angelegten Spannung ab. In Abbildung 4 rechts ist eine typische Strom-Spannungs-Charakteristik für einen n-dotierten Halbleiter gezeigt. Wenn das Metall positiv geladen ist, werden die

Energieniveaus des Halbleiters angehoben und mehr Elektronen können ins Metall fließen. Der Strom steigt exponentiell mit der angelegten Spannung V an. Diese Richtung wird Durchlassrichtung genannt. Ist das Metall negativ, bleibt die Barrierenhöhe V_D bestehen. Es fließt ein kleiner Strom, der unabhängig von der angelegten Spannung ist.

Die Spannungsabhängigkeit des Stroms in beide Richtungen kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden [128]:

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{q\phi_a}{kT} \right) - 1 \right] \quad 13$$

Nimmt man an, dass der Strom durch die Metall-Halbleiter-Grenzfläche durch thermische Emission in beide Richtungen fließt, kann J_0 auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$J_0 = AT^2 \exp \left(-\frac{V_D}{kT} \right) \quad 14$$

Wird bei der Bestimmung der Ladungsträgerdichte in einem Halbleiter ein Sperrkontakt verwendet, reicht es häufig nicht aus, nur die Strom-Spannungs-Kennlinie zu bestimmen. Die Tatsache, dass die Kombination aus Metall, Verarmungszone und Halbleiter effektiv einen Kondensator bildet, führt zu der Möglichkeit, die Kapazität der Struktur zu bestimmen. Von der Kapazität kann im einfachsten Fall auf das Diffusionspotential des Kontakts und den Wert von N_{D+} rückgeschlossen werden. N_{D+} kann gleich der freien Elektronendichte n angenommen werden.

Nimmt man an, dass N_{D+} die positive Ladung in der Verarmungszone ist, lautet die Poisson-Gleichung für die Verarmungszone [128]

$$\frac{\delta^2 \phi}{\delta x^2} = -\frac{N_{D+} q}{\epsilon_r \epsilon_0}. \quad 15$$

Wenn am Kontakt $x = 0$ und am anderen Ende der Verarmungszone $x = w_d$ gilt, müssen die Grenzbedingungen, die auf die Lösung der Poisson-Gleichung angewendet werden können, $\vec{E} = \frac{\delta \phi}{\delta x} = 0$ bei $x = 0$ und $\phi = \phi_D$ bei $x = w_d$ lauten. Integriert man damit die Poisson-Gleichung, folgt [128]:

$$w_d = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \phi_D}{q N_{D+}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 16$$

Liegt gleichzeitig noch eine Spannung V an, folgt:

$$w_d = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 (\phi_D - V)}{q N_{D+}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 17$$

Da die Kapazität C der Kontakte durch

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{w_d} \quad 18$$

gegeben ist, folgt daraus

$$\left(\frac{C}{A}\right)^{-2} = \frac{2(\phi_D - V)}{\epsilon_r \epsilon_0 q N_{D+}}. \quad 19$$

Der direkte Zusammenhang zwischen der gemessenen Kapazität und der nicht kompensierten Ladung in der Verarmungszone liefert eine wichtige Näherung für unterschiedliche Berechnungen von photoelektrischen Effekten an Störstellen im Halbleiter [128].

Ohmscher Kontakt

Ein typischer ohmscher Kontakt eines n-dotierten Halbleiters mit einem Metall ist in Abbildung 5 gezeigt. Bei einer kleinen angelegten Spannung, bei der der Stromfluss durch den Widerstand des Halbleiters gegeben ist, steigt der Strom linear mit der angelegten Spannung an. Für hohe angelegte Spannungen können vom Kontakt eingespeiste Ladungsträger, den Stromfluss dominieren. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei einem Injektionskontakt und wird im nächsten Unterkapitel beschrieben.

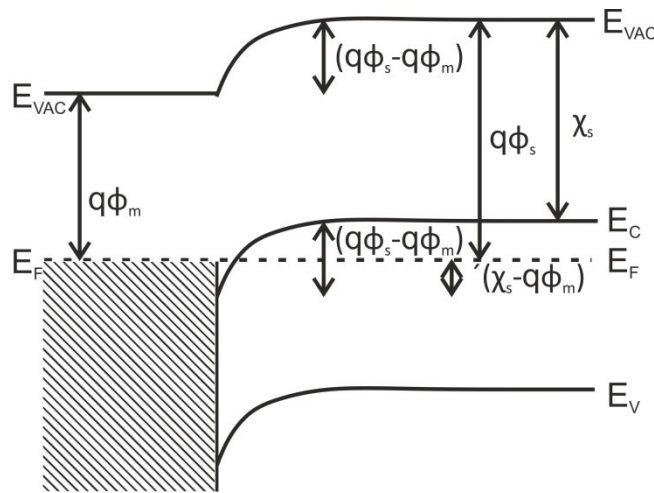


Abbildung 5 Ohmscher Kontakt zwischen einem Metall und einem n-dotierten Halbleiter. Diese Art von Kontakt wird gebildet, wenn die Austrittsarbeit des Metalls kleiner als die Austrittsarbeit des Halbleiters ist.

Die Variation der potentiellen Energie in Abhängigkeit des Abstandes des Kontakts von der Verarmungszone kann durch das Gleichsetzen des Driftstroms mit dem Diffusionsstrom ausgedrückt werden [128]:

$$n(x)q\mu_n\vec{E} = q\left(\frac{\mu_n kT}{q}\right)\frac{dn(x)}{dx} \quad 20$$

Integrieren über x und Umstellen der Gleichung ergibt

$$n(x) = n_0 \exp\left[-\frac{q\phi(x)}{kT}\right]. \quad 21$$

Dabei ist n_0 die Elektronendichte am Kontakt ($x = 0$) und es gilt $\vec{E} = -\nabla\phi(x)$. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich eine Poisson-Gleichung, die wie folgt lautet [128]:

$$\frac{\delta^2 \phi}{\delta x^2} = - \frac{n_0 q \exp \left[-\frac{q \phi(x)}{kT} \right]}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad 22$$

Die Lösung dieser Poisson-Gleichung ist durch

$$q \phi(x) = 2kT \ln \left[\frac{x}{x_0} + 1 \right] \quad 23$$

gegeben, mit

$$x_0 = \left(\frac{2\epsilon_r \epsilon_0 kT}{n_0 q^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 24$$

und

$$n(x) = n_0 \left[\frac{x_0}{x+x_0} \right]^2. \quad 25$$

Diese Gleichung beschreibt die räumliche Abhängigkeit des zugänglichen Reservoirs an Überschusselektronen, die in einem Halbleiter verfügbar sind.

Injektionskontakt

Bei hohen Spannungen, können Ladungsträger, die von dem Kontakt injiziert werden, den Stromfluss dominieren. Ein einfaches konzeptionelles Modell, kann wie folgt beschrieben werden: Der Abstand zwischen den zwei Elektroden wird mit d bezeichnet und das Material zwischen diesen beiden Elektroden wird als Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten mit der Kapazität C beschrieben. Dann kann die Ladung Q pro Einheitszelle, welche durch die Spannung ϕ induziert wurde, durch

$$Q = C \phi = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \phi}{d} \quad 26$$

beschrieben werden [128]. Die Durchgangszeit t_{tr} , welche Ladungsträger benötigen, um durch das Material zu wandern beträgt

$$t_{tr} = \frac{d}{\mu \vec{E}} = \frac{d}{\frac{\mu \phi}{d}} = \frac{d^2}{\mu \phi} \quad 27$$

Eine Näherung der Raum-Ladungs-limitierten Stromdichte J_{SCL} ist gegeben durch

$$J_{SCL} = \frac{Q}{t_{tr}} = \epsilon_r \epsilon_0 \mu \frac{\phi^2}{d^3} \quad 28$$

In einem Halbleiter ohne Störstellen, in dem alle injizierten Elektronen frei bleiben, verändert sich die Raumladungs-limitierte Stromdichte mit $\frac{\phi^2}{d^3}$ [128].

In einem Halbleiter mit Störstellen ist der gemessene Wert für J_{SCL} für kleine angelegte Spannungen viel kleiner als in einem Halbleiter ohne Störstellen, da die injizierten Elektronen zuerst die Störstellen auffüllen.

Ist die angelegte Spannung groß, sind alle Störstellen gefüllt und es gilt $\phi = \phi_{tr}$. In diesem Fall verhält sich der Strom wie im idealen Halbleiter.

Ströme, die durch die Injektion von Ladungsträgern in einen Halbleiter ohne Störstellen aus einem ohmschen Kontakt hervorgerufen werden, sind wichtig, wenn die Durchgangsszeit t_{tr} der injizierten Ladungsträger größer oder vergleichbar mit der dielektrischen Relaxationszeit ist:

$$\frac{d^2}{\mu\phi} \geq \frac{\epsilon_r\epsilon_0}{\sigma} \quad 29$$

Dieses Kriterium ist erfüllt, wenn die Raumladungs-limitierte Stromdichte J_{SCL} größer oder gleich dem ohmschen Strom im Halbleiter ist:

$$\frac{\epsilon_r\epsilon_0\mu\phi^2}{d^3} \geq \frac{\sigma\phi}{d} \quad 30$$

Dies ergibt einen Wert für die kritische Spannung ϕ_{cri} von

$$\phi_{cri} = \frac{\sigma d}{\epsilon_r\epsilon_0\mu}. \quad 31$$

Transportprozesse

Der eigentliche Transportprozess, der normalerweise in Form von Streueffekten und Ladungsträgermobilität beschrieben wird, bestimmt, wie Ladungen durch Beleuchtung die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen. Die gesamte Stromdichte J_{tot} kann als Summe des Driftstroms J_{dr} und des Diffusionsstroms J_{df} ausgedrückt werden [130].

$$J_{tot} = J_{dr} + J_{df} \quad 32$$

Der Driftstrom durch freie Elektronen kann zum Beispiel durch folgende Formel ausgedrückt werden [128]:

$$J_{drn} = \sigma_n \vec{E} \quad 33$$

Dabei stellt \vec{E} das elektrische Feld dar und σ_n die elektrische Leitfähigkeit durch Elektronen, welche durch

$$\sigma_n = nq\mu_n \quad 34$$

ausgedrückt werden kann. Dabei gibt n die Dichte der freien Elektronen, q die Ladung der Elektronen und μ_n die Elektronenmobilität an. Die Mobilität wird mit

$$\mu_n = \left(\frac{q}{m_n^*} \right) \tau_{sc} \quad 35$$

beschrieben, wobei m_n^* die effektive Masse der Elektronen und τ_{sc} die Streurelaxationszeit der Elektronen bezeichnen. Der Driftstrom durch freie Elektronen kann also wie folgt ausgedrückt werden:

$$J_{drn} = nqv_{dn} \quad 36$$

mit

$$v_{dn} = \mu_n \vec{E}. \quad 37$$

Der Diffusionsstrom der Elektronen kann durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$J_{dfn} = qD_n \nabla n \quad 38$$

Dabei stellt D_n den Diffusionskoeffizienten der Elektronen dar und ist gegeben durch [128]

$$D_n = \frac{\mu_n kT}{q}. \quad 39$$

2.2.3 Parameter für die Beschreibung von Photoleitfähigkeit

Für die Beschreibung von Phänomenen der Photoleitfähigkeit sind drei grundlegende Größen wichtig: die Photosensitivität, die spektrale Antwort und die Antwortgeschwindigkeit.

In einem Halbleiter mit freien Elektronen und/oder Löchern ist die elektrische Leitfähigkeit im Dunkeln definiert durch [128]:

$$\sigma_0 = q(n_0 \mu_{n_0} + p_0 \mu_{p_0}) \quad 40$$

Bei Belichtung steigt die elektrische Leitfähigkeit um die Photoleitfähigkeit $\Delta\sigma$ an:

$$\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma \quad 41$$

Zur Vereinfachung nimmt man an, dass nur eine Ladungsträgersorte, in dem hier vorgestellten Fall die Elektronen, zur elektrischen Leitfähigkeit beiträgt. Dann verhält sich die elektrische Leitfähigkeit im Dunkeln wie $\sigma_0 = qn_0\mu_0$ und unter Beleuchtung wie

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)q(\mu_0 + \Delta\mu) \quad 42$$

Wenn man annimmt, dass Photoanregung sowohl die Ladungsträgerdichte Δn wie auch die Ladungsträgermobilität $\Delta\mu$ ändern kann, ändert sich diese Gleichung zu [128]

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu \quad 43$$

Allgemein gilt

$$\Delta n = G\tau_n \quad 44$$

wobei G die Rate der Photoanregung und τ_n die Lebenszeit der Elektronen darstellt. Daraus folgt:

$$\Delta\sigma = q\mu_0 G\tau_n(G) + n_0 q\Delta\mu \quad 45$$

Da die Lebenszeit der Elektronen τ_n von der Anregungsrate G abhängen kann, gibt es drei unterschiedliche Systembeschreibungen, die das Ergebnis beeinflussen.

- (a) Anwachsen der Ladungsträgerdichte mit einer konstanten Lebenszeit τ_n , so dass $\Delta\sigma = q\mu_0 G\tau_n$ ist. In diesem Fall ist die Photoleitfähigkeit proportional zu G .
- (b) Anwachsen der Ladungsträgerdichte, wenn die Lebenszeit τ_n eine Funktion der Intensität der Photoanregung ist, so dass $\Delta\sigma = q\mu_0 G\tau_n(G)$ ist.

- (c) Anwachsen der Ladungsträgermobilität, so dass $\Delta\sigma = qn\Delta\mu$ ist. Eine Vielzahl möglicher Effekte kann dieses Verhalten hervorrufen, zum Beispiel die Streuung an geladenen Störstellen, die sich bei Photoanregung ändert.

Im Falle eines Isolators gilt $\Delta n \gg n_0$ und $\Delta p \gg p_0$. Daraus ergibt sich für die Photoleitfähigkeit:

$$\Delta\sigma = Gq(\tau_n\mu_n + \tau_p\mu_p) \quad 46$$

Für einen Photoleiter, in dem nur eine Ladungsträgersorte zur Leitfähigkeit beiträgt, kann definiert werden [128]:

$$\frac{\Delta\sigma}{Gq} = \tau\mu. \quad 47$$

Daraus folgt, dass das Produkt aus Lebenszeit τ und Mobilität μ ein Maß für die Sensitivität des Photoleiters gegen Photoanregung ist. Es gibt jedoch noch andere Wege, um die Photosensitivität zu beschreiben. Diese werden im Folgenden erläutert.

Photosensitivität

In der Literatur werden zwei unterschiedliche Definitionen für die Photosensitivität gegeben. Eine dieser Definitionen beschreibt direkt die Photosensitivität $\Delta\sigma$, wohingegen bei der anderen, die vom Messaufbau abhängige Definition der Photosensitivität durch das Verhältnis von $\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}$ beschrieben wird. Diese zwei Definitionen können in manchen Fällen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. So kann zum Beispiel in einem Halbleiter bei dem sowohl σ_0 als auch $\Delta\sigma$ mit unterschiedlichen Raten ansteigen ($\sigma_0 > \Delta\sigma$), die Photosensitivität bei der ersten Definition ansteigen, während sie bei der zweiten Definition sinkt [128]. Im Folgenden werden drei Wege vorgestellt, wie die Photosensitivität definiert werden kann [128]:

- (1) **Spezifische Sensitivität S^*** : Diese Größe ist ein Maß für die echte Sensitivität des Materials, welche durch ein Produkt aus $\tau\mu$ ausgedrückt wird. Sie wird häufig für Materialien mit einer großen Photoleitfähigkeit ($\Delta\sigma \gg \sigma_0$) verwendet. Hier gilt $S^* = \frac{\Delta I d^2}{\phi P} m^2 \Omega^{-1} W^{-1}$, wobei P die Leistung des einfallenden Lichtes ist. Setzt man nun $\frac{\Delta I}{\phi} = \frac{\Delta\sigma A}{d}$ und $P = Gh\nu dA$ folgt daraus $S^* = \frac{q}{h\nu} \tau\mu$.
- (2) **Detektivität D^*** : Die Detektivität wird normalerweise angewendet für den Fall, dass $\Delta\sigma \leq \sigma_0$. Dies ist zum Beispiel der Fall für Infrarotdetektoren, wo ein kleines Photostrom-Signal von einem großen Hintergrundrauschen getrennt werden muss. Sie ist definiert als $D^* = (A\Delta\nu)^{\frac{1}{2}} NEP$, wobei A die Fläche des Detektors ist und $\Delta\nu$ die Bandbreite, die für die Messung des Hintergrundrauschens verwendet wird. *NEP* (engl.: „Noise Equivalent Power“) stellt die Strahlungsleistung dar, die nötig ist, um ein Signal von der gleichen Größe wie das Hintergrundrauschen zu erzeugen.
- (3) **Photoleitfähigkeitsverstärkung G^*** : Das dritte Maß für die Photosensitivität ist eine Kombination aus spezifischer Sensitivität und Parametern des Messgeräts. Die Verstärkung (engl.: gain) eines Photodetektors kann als die Anzahl von Ladungsträgern, die in einem externen Kreislauf für jedes absorbierte Photon gesammelt werden, definiert werden. Ist F die Gesamtanzahl von absorbierten Photonen, so dass die Rate der Photoanregung gleich $G = \frac{F}{Ad}$ ist, dann kann die Verstärkung G^* durch $G^* = \frac{\Delta I}{qF} = \frac{\tau\mu\phi}{d^2}$, wenn $\Delta I = \frac{\Delta\sigma A\phi}{d}$, $\Delta\sigma = \Delta n q\mu$ und $\Delta n = G\tau$ ist, ausgedrückt werden.

Spektrale Antwort

Um Photoleitfähigkeit zu erreichen, muss Licht absorbiert und dadurch Ladungsträger entweder durch extrinsische Absorption oder durch intrinsische Absorption erzeugt werden. Aus diesem Grund gibt es einen engen Zusammenhang zwischen der optischen Absorption α und der spektralen Antwort des Photostroms $\Delta\sigma$.

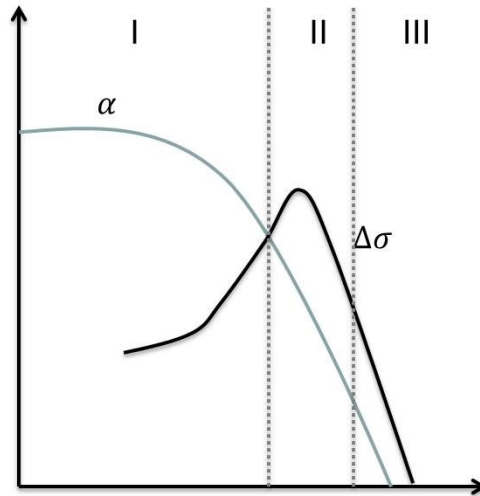


Abbildung 6 Schematische Darstellung des Verlaufs der spektralen Antwort des Photostroms und der Absorption des Materials.

Eine typische spektrale Antwort des Photostroms ist in Abbildung 6 gezeigt. In dem Bereich hoher Absorption (Bereich I) wird die Photoleitfähigkeit von der Lebenszeit der Oberflächenzustände bestimmt. Im Bereich mittlerer Absorption (Bereich II) ist die Absorption immer noch stark und der Photostrom wird von der Lebenszeit der Ladungsträger im Festkörper bestimmt. Dabei tritt ein Maximum im Photostrom auf, wenn die Absorptionskonstante in etwa so groß ist wie das Reziproke der Probendicke. Im Bereich niedriger Absorption (Bereich III) wird der Photostrom immer noch von der Lebenszeit der Ladungsträger im Festkörper bestimmt, er sinkt jedoch mit steigender Wellenlänge, da auch die Absorption sinkt [128].

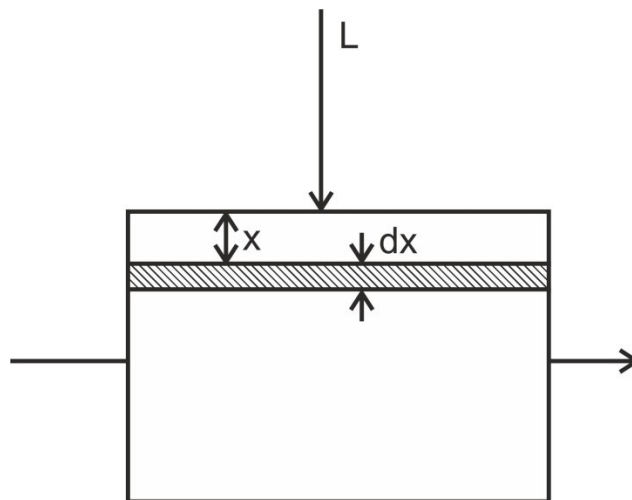


Abbildung 7 Geometrie für die Berechnung der Photoleitfähigkeit, wenn das Licht orthogonal zum angelegten elektrischen Feld einfällt.

Die spektrale Antwort des Photostroms wird typischerweise in einer Geometrie bestimmt, in der das Licht orthogonal zum elektrischen Feld einfällt (Abbildung 7). Die folgende Darstellung basiert auf dem einfachen Modell von DeVore et al [138]. Dabei wird die Berechnung anhand von [138] vollzogen. In einem Abstand x zur Oberfläche kann die Rate der generierten Ladungsträger durch

$$\frac{dn(x)}{dt} = A \exp(-\alpha x) - \frac{dI}{dx} - \frac{n}{\tau} \quad 48$$

ausgedrückt werden. In dem hier vorgestellten Fall wird angenommen, dass die Anzahl der durch Photoanregung generierten Ladungsträger viel größer ist, als die Anzahl der freien Ladungsträger im Dunklen. Es gilt also $\Delta n = n$. Dabei stellt der erste Term der Gleichung die Rate der optische generierten freien Ladungsträger dar, der zweite Term die Diffusion der freien Ladungsträger in x -Richtung $I = n \frac{dx}{dt} = -D \frac{dn}{dx}$ mit $D = \frac{\mu kT}{q}$ und der dritte Term die Rekombination der freien Ladungsträger mit der Lebenszeit τ im Festkörper, die unabhängig von der Anzahl der Photoanregungen ist. Bezeichnet man mit L das absorbierte Licht und ist

$$L = \int_0^\infty A \exp(-\alpha x) dx = \frac{A}{\alpha}, \quad 49$$

dann gilt im Gleichgewicht, wenn $\frac{dn(x)}{dt} = 0$:

$$\frac{d^2 n(x)}{dx^2} = \frac{n(x)}{D\tau} - \left(\frac{\alpha L}{D}\right) \exp(-\alpha L). \quad 50$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet:

$$n(x) = C_1 \exp\left(\frac{x}{L_D}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right) + \left[\frac{L\alpha\tau}{(1 - \alpha^2 D\tau)}\right] \exp(-\alpha x). \quad 51$$

Dabei ist L_D die Diffusionslänge der Ladungsträger und es gilt $L_D = (D\tau)^{\frac{1}{2}}$.

Die Randbedingungen für den hier betrachteten Fall lauten:

$$\begin{aligned} x = 0 \quad I &= -n(0)s = -D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=0} \\ x = d \quad I &= -n(d)s = -D \frac{dn}{dx} \Big|_{x=d} \end{aligned} \quad 52$$

Dabei ist s die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit für die obere und untere Oberfläche der Probe. Die Oberflächenrekombinationsrate ist proportional zur Ladungsträgerdichte an der Oberfläche. Mit diesen Grenzbedingungen ergibt sich eine Lösung für die Beschreibung der spektralen Antwort des Photostroms:

$$\frac{n}{L\tau} = \frac{1 - \exp(-Z)}{1 + R \coth\left(\frac{W}{2}\right)} * \left(1 + RW \frac{W \coth\left(\frac{W}{2}\right) - Z \coth\left(\frac{Z}{2}\right)}{W^2 - Z^2}\right) \quad 53$$

Dabei wurden drei dimensionslose Größen definiert:

- (1) Ein Dickenparameter W mit $W = \frac{d}{L_D}$
- (2) Ein Rekombinationsparameter R mit $R = s \left(\frac{\tau}{D} \right)^{\frac{1}{2}}$
- (3) Ein Absorptionsparameter Z mit $Z = \alpha d$

Die Grenzfälle von Gleichung 53 sind leicht zu definieren: Wenn $\alpha \rightarrow 0$ geht, also keine Absorption vorhanden ist, geht auch $Z \rightarrow 0$ und somit $n \rightarrow 0$. Geht $\alpha \rightarrow \infty$, tritt jedoch alle Photoanregung an der Oberfläche auf, somit geht auch $Z \rightarrow \infty$ und n bleibt konstant, also unabhängig von der Wellenlänge.

Geht $W \rightarrow 0$ (das ist der Fall, wenn $d \ll L_D$) dominiert die Oberfläche den Photostrom. Es tritt kein Maximum in n auf.

Geht $R \rightarrow 0$ (dies ist der Fall wenn $s \ll \left(\frac{D}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}}$) dominiert der Festkörper den Photostrom und es ist wiederum kein Maximum in n zu finden. Dieses Maximum entsteht nur in dem Fall, dass $s \gg \left(\frac{D}{\tau} \right)^{\frac{1}{2}}$. Hier gibt es einen Übergang von der Dominanz der Oberflächenabsorption bei kürzeren Wellenlängen zu der Dominanz der Festkörperabsorption bei längeren Wellenlängen und es gilt $\tau_{surf} < \tau_{bulk}$.

Für die Lösung vieler photoelektrischer Probleme ist es notwendig, die Photoanregung zu kennen. Dafür muss Gleichung 49 gelöst werden. Für die Lösung dieser Gleichung gibt es zwei Grenzfälle:

- (a) $\alpha \ll \frac{1}{d}$, wobei d die Dicke des Materials ist. In diesem Fall ist die Rate der Photoanregung nahezu konstant im ganzen Material
- (b) $\alpha \gg \frac{1}{d}$. Hier findet die Photoanregung nur im oberen Bereich des Materials statt. Die Dicke des angeregten Bereichs hängt von der Eindringtiefe $d^* = \frac{1}{\alpha}$ ab.

Antwortgeschwindigkeit für intrinsische Halbleiter

Die Antwortgeschwindigkeit t ist invers proportional zu der Zeitkonstante, die für den Anstieg des Photostroms bis zu einem konstanten Wert (Anstiegszeit) nach Einschalten der anregenden Quelle bzw. dem Abfall des Photostroms auf den Dunkelstrom (Abklingzeit) nach Abschalten der Lichtquelle benötigt wird [128]. Sind in dem Material keine Störstellen vorhanden, bestimmt die Lebenszeit der freien Ladungsträger den Wert dieser Zeitkonstante. Im einfachsten Fall lautet die Ratengleichung (unter der Annahme, dass $\Delta n = n$) wie folgt [128]:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau} \quad 54$$

Gleichung 54 hat im Gleichgewicht die Lösung $n = G\tau$, wobei G die Anregungsrate und τ die Lebenszeit der Elektronen ist. Die Anstiegskurve erhält man, wenn man Gleichung 54 integriert

$$n(t) = G\tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad 55$$

Und die Abklingkurve erhält man durch Integration von Gleichung 54 mit $G = 0$

$$n(t) = G\tau \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

56

Antwortgeschwindigkeit bei Anwesenheit von Störstellen

Im Folgenden sollen drei Haupteffekte auf die Antwortgeschwindigkeit von Störstellen im Halbleiter betrachtet werden:

(a) Sinken der Antwortgeschwindigkeit

In der Anwesenheit von Störstellen sind zusätzliche zeitabhängige Prozesse involviert. So müssen beim Anstieg des Photostroms zunächst die Störstellen aufgefüllt und beim Abfall des Photostroms wieder geleert werden. Aus diesem Grund kann die Antwortzeit des Photostroms τ_0 - Zeit, in der die Photoleitfähigkeit auf $\frac{1}{e}$ von $G\tau$ abgefällt - niemals kleiner als die Lebenszeit τ sein. Sie kann jedoch erheblich größer sein. Das Verhältnis $\frac{\tau_0}{\tau}$ ist normalerweise stark von der Anregungsrate G abhängig. Ist G groß genug, wird die Dichte der angeregten freien Ladungsträger viel größer als die Dichte der Ladungsträger, die in Störstellen gefangen sind und es gilt $\tau_0 \rightarrow \tau$. Dieser Fall kann quantitativ durch $\tau_0 = \tau \left(1 + \frac{n_t}{n}\right)$ ausgedrückt werden. Hierbei ist n_t definiert als die Dichte der Zustände, welche geleert werden müssen, um die Fermienergie um kT abfallen zu lassen. In diesem Fall fällt die Photoleitfähigkeit auf $\frac{1}{e}$ des ursprünglichen Wertes ab.

(b) Sinken der Driftmobilität

Die Driftmobilität ist definiert als die Zeit t , welche Ladungsträger, die an einem Punkt in einer Probe injiziert werden in Anwesenheit eines elektrischen Feldes E benötigen, um zu einem anderen Punkt, der sich im Abstand d zum ersten Punkt befindet, zu gelangen. Sie ist definiert als: $\mu_d = \frac{d}{Et}$. Sind keine Störstellen im Material vorhanden, können sich die Ladungsträger frei bewegen und die Driftmobilität entspricht der Mobilität der Leitfähigkeit μ . Sind Störstellen im Material enthalten, gilt $\mu_d = \gamma\mu$, wobei γ die durchschnittliche Zeit, die Ladungsträger zwischen den Störstellen verbringen, geteilt durch die durchschnittliche Zeit, die Ladungsträger in der Störstellen gefangen sind. Daraus ergibt sich: $\gamma = \frac{N_c}{N_t} \exp\left[-\frac{E_c - E_t}{kt}\right]$. Dabei ist N_t die Dichte der Störstellen, N_c ist die effektive Zustandsdichte in den Bändern und $E_c - E_t$ die Tiefe der Störstellen.

(c) Sinken der Photosensitivität

Sind keine Störstellen vorhanden gilt: $G = \frac{n}{\tau} = nS_r v N_r^* = n^2 S_r v$. Dabei ist N_r^* die Dichte der verfügbaren leeren Rekombinationszentren mit dem Querschnitt S_r . Für jedes freie Elektron existiert ein dazugehöriges Loch entweder im Valenzband p oder in N_r^* , sodass $n = N_r^* + p$ ist. Unter der Annahme, dass $N_r^* \gg p$, ergibt sich die Lebenszeit ohne Störstellen zu $\tau_1 = \frac{1}{nvS_r}$. Sind Störstellen vorhanden gilt $N_r^* = n + N_t \approx N_t$, wobei N_t die absolute Dichte an gefangenen Elektronen beschreibt. Daraus ergibt sich eine Lebenszeit von $\tau_2 = \frac{1}{N_t v S_r}$.

Einfache Kinetik eines intrinsischen Halbleiters

Um ein Gefühl für die Arten von Photoleitfähigkeit, die sogar in einem sehr einfachen System beobachtet werden können, zu bekommen, soll hier der Fall einer Photoanregung in einem intrinsischen Halbleiter betrachtet werden (Abbildung 8 (a)). Die Rate der Photoanregung G und der thermischen Anregung g sind im Gleichgewicht mit der Bandkantenrekombination mit der Rate R .

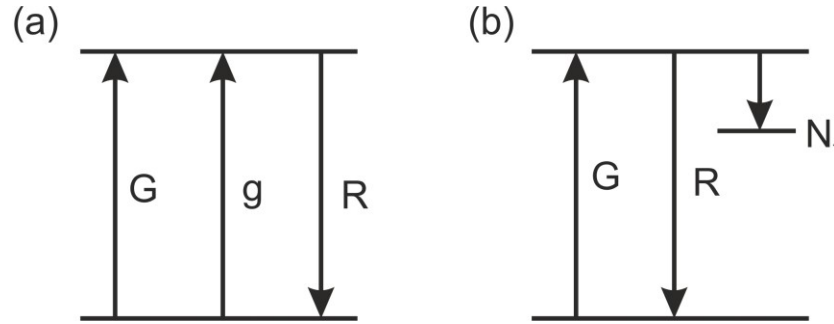


Abbildung 8 Banddiagramm im Ortsraum für (a) einen intrinsischen Halbleiter bei intrinsischer Photoanregung und (b) einen Halbleiter mit Störstellen bei intrinsischer Photoanregung.

Im Dunkeln gilt, da $p_0 = n_0$ [128]:

$$g = n_0 S v p_0 = n_0^2 S v \quad 57$$

Die Ladungsträgerlebenszeit im Dunkeln τ_d ist gegeben durch $\tau_d = \frac{1}{n_0 v S}$.

Unter Beleuchtung gilt mit $\Delta n = \Delta p$ [128]:

$$G + g = (n_0 + \Delta n) S v (p_0 + \Delta p) = (n_0 + \Delta n)^2 S v \quad 58$$

Es können nun zwei Fälle unterschieden werden [128]:

(1) Isolator

Im Isolator gilt $g \ll G$ und $n_0 \ll \Delta n$ und Gleichung 58 wird zu

$$G = (2n_0 \Delta n + \Delta n)^2 S v = \Delta n^2 S v \quad 59$$

Daraus ergibt sich:

$$\Delta n = \left(\frac{G}{v S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 60$$

und

$$\tau = \frac{1}{v S \Delta n} = \left[\frac{1}{v S G} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 61$$

In diesem Fall ist $\Delta n \propto G^{\frac{1}{2}}$ und die Lebenszeit sinkt mit steigender Rate der Photoanregung G : $\tau \propto G^{-\frac{1}{2}}$. Fälle wie diesen, wo gilt $G \propto \Delta n^2$ werden häufig als bimolekulare Rekombination bezeichnet.

Die zuvor beschriebene Situation ändert sich drastisch, wenn dem Isolator Störstellen hinzugefügt werden (Abbildung 8 (b)). Nun muss der Einfang von Elektronen in Störstellen gemeinsam mit der Rekombination von Elektronen und Löchern betrachtet werden und es gilt [128]:

$$G = (n_0 + \Delta n) S v (N_t - n_t) + (n_0 + \Delta n) S v (p_0 + \Delta p) \quad 62$$

Dabei ist N_t die Dichte der Störstellen und n_t die Dichte der mit Elektronen besetzten Störstellen. Im Falle eines Isolators wird Gleichung 62 zu

$$G = \Delta n S v (N_t - n_t) + \Delta n S v \Delta p$$

63

Dabei ist Δn nicht länger gleich Δp . Um die Interpretation dieser Gleichung zu vereinfachen, wird angenommen, dass nach einigen Photoanregungen alle Störstellen mit Elektronen gefüllt sind, sodass $N_t = n_t$. Dann gilt $G = \Delta n S v \Delta p$ und $\Delta p = \Delta n + N_t \approx N_t$, somit folgt: $G = \Delta n S v N_t$. Die Anwesenheit von Störstellen hat das Verhalten komplett geändert. Es gilt nun $G \propto \Delta n$ und die Lebenszeit ist konstant mit $\tau = \frac{1}{v S N_t}$.

(2) Halbleiter

Im Halbleiter wird angenommen, dass $\Delta n \ll n_0$. Somit wird Gleichung 58 zu:

$$\Delta n = \frac{G}{2 n_0 v S}$$

64

Daraus ergibt sich $G \propto \Delta n$ und die Lebenszeit ist konstant mit $\tau = \frac{1}{2 v S n_0}$. In diesem Fall ist die Lebenszeit durch die Dunkelstromcharakteristik des Halbleiters bestimmt und es gilt $\tau = \frac{\tau_d}{2}$.

Photoleitung in homogenen Materialien

Die Photoleitung in homogenen Materialien hängt zum einen von der Art der Kontakte ab, zum anderen vom Einfang der Ladungsträger. In Abbildung 9 sind die fünf verschiedenen Möglichkeiten dargestellt, wie sich die Ladungsträger in einem homogenen Photoleiter verhalten können.

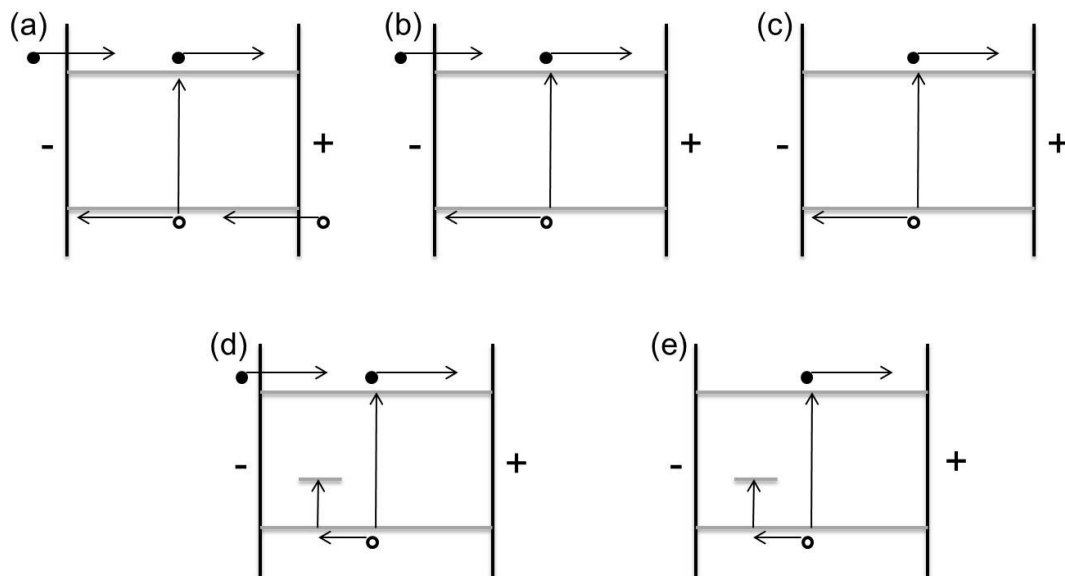


Abbildung 9 Die fünf verschiedenen Typen eines homogenen Photoleiters [128]

In Abbildung 9 (a) ist der Fall eines Materials mit ohmschen Kontakten sowohl für Elektronen als auch für Löcher dargestellt. In diesem Fall sind keine Störstellen enthalten. Photoanregung führt hier zu freien Elektronen und Löchern, die sich durch das Material bewegen. Wenn diese das Material am Kontakt verlassen, werden sie so lange durch neue Ladungsträger von den Kontakten aufgefüllt bis sie rekombinieren. Der Anstieg der Photoleitfähigkeit ist die Summe des Anstieges für Elektronen n und Löcher p [128]:

$$G^* = \frac{\tau_n}{t_{trn}} + \frac{\tau_p}{t_{trp}} = \frac{(\tau_n \mu_n + \tau_p \mu_p) \phi}{d^2} \quad 65$$

Dabei ist $\frac{1}{t_{tr}}$ die reziproke Transitzeit durch das Material der Elektronen n oder Löcher p , ϕ entspricht der angelegten elektrischen Spannung und τ bezeichnet die Lebenszeit der Ladungsträger.

Abbildung 9 (b) zeigt einen ähnlichen Fall, allerdings ist hier nur der Kontakt für Elektronen ohmsch und der für Löcher nicht. Das heißt die abgeflossenen Elektronen werden durch den Kontakt aufgefüllt, die abgeflossenen Löcher nicht. Auch hier ist der Anstieg der Photoleitfähigkeit die Summe des Anstieges für Elektronen und Löcher. In dem vorliegenden Fall ist jedoch die effektive Lebenszeit der Löcher τ_p gleich der Transitzeit der Löcher t_{trp} , da sobald die Löcher das Material verlassen haben, keine Löcher mehr nachfließen. Auch die effektive Lebenszeit der Elektronen τ_n entspricht der Transitzeit der Löcher t_{trp} , da sobald die Löcher das Material verlassen haben, die Elektronen nicht mehr von dem Kontakt aufgefüllt werden müssen, um Ladungsneutralität im Material zu erreichen. Der Anstieg der Photoleitfähigkeit ergibt sich also zu [128]:

$$G^* = \frac{t_{trp}}{t_{trn}} = \frac{(\mu_n + \mu_p)}{\mu_p} \quad 66$$

In Abbildung 9 (c) ist der Fall gezeigt, in dem keiner der Kontakte ohmsch ist. Die Lebenszeit von Elektronen und Löchern entspricht jeweils ihrer Transitzeit. Damit ergibt sich ein Anstieg der Photoleitfähigkeit von $G^* = 1$ [128].

Der Fall, in dem das Material eine Störstelle für Löcher besitzt und ein nicht-ohmscher Kontakt für Löcher vorhanden ist, ist in Abbildung 9 (d) dargestellt. Das photoangeregte Loch wird in einer Störstelle gefangen. Dies stellt eine positive Ladung im Material dar. Wenn nun ein Elektron das Material verlässt, wird es mit einem Elektron aus dem negativen Kontakt aufgefüllt. Dies passiert so lange, bis ein freies Elektron mit dem gefangenen Loch rekombiniert. Der Anstieg der Photoleitfähigkeit ist nur durch die Elektronen bedingt und durch $G^* = \frac{\tau_n \mu_n \phi}{d^2}$ gegeben [128]. Dies ist die häufigste Situation in einem realen, homogenen Photoleiter und der Anstieg der Photoleitung ist größer als eins.

Abbildung 9 (e) stellt die Situation dar, in der das Loch in einer Störstelle gefangen wird und beide Kontakte nicht-ohmsch sind. In diesem Fall wird das Material polarisiert und der gefangene Ladungsträger hebt das angelegte elektrische Feld auf. In diesem Fall findet keine dauerhafte Photoleitung statt.

Photoleitung in einem p-n-Übergang

Ein typischer p-n-Übergang ist in Abbildung 10 schematisch dargestellt. Elektronen, die im p-Halbleiter oder Löcher, die im n-Halbleiter angeregt werden, können zum Kontakt diffundieren, wenn ihr Entstehungspunkt nicht viel weiter von der Grenzfläche entfernt ist als ihre Diffusionslänge. Wird ein Elektron oder Loch eingesammelt, kann es nicht ersetzt werden und der maximale Wert ist $G^* = 1$. Es wird also pro absorbiertem Photon eine elektronische Ladung gesammelt [128].

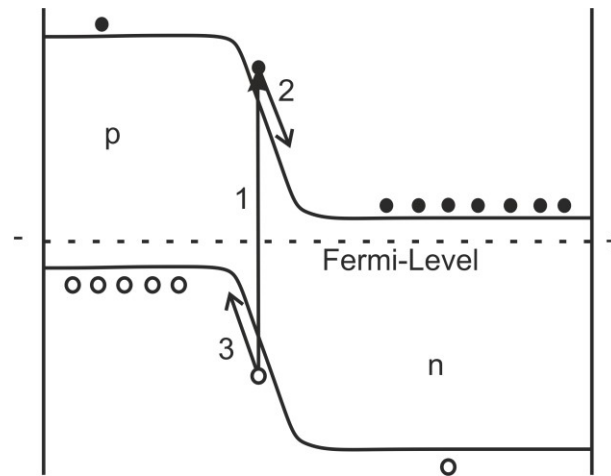


Abbildung 10 Energie Banddiagramm eines p-n-Übergangs

Der p-n-Übergang verhält sich sehr ähnlich zu dem in Abbildung 9 (c) dargestellten Fall. Der p-Halbleiter fungiert als nicht-ohmscher Kontakt für Elektronen bis zur Verarmungszone und der n-Halbleiter spielt diese Rolle für die Löcher bis zur Verarmungszone [128].

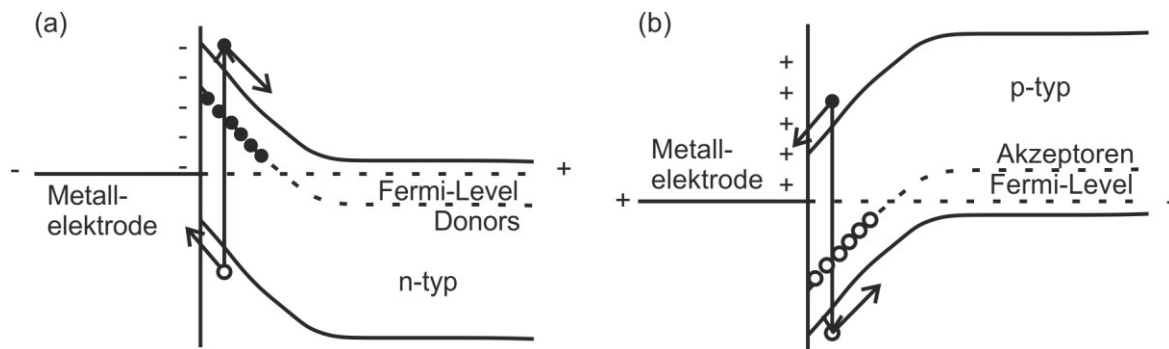


Abbildung 11 Energie Banddiagramm für eine Metall-Halbleiter Schottky-Barriere für (a) einen n-Halbleiter und (b) einen p-Halbleiter

Der p-n-Übergang kann wie zwei direkt hintereinanderliegende Schottky-Barrieren betrachtet werden. Eine Schottky-Barriere zwischen einem Metall und einem Halbleiter fällt also in dieselbe Klasse von Photoleitern. Abbildung 11 zeigt das Banddiagramm für eine Schottky-Barriere eines n- bzw. p-Halbleiters. Wird nur ein dünner Metall-Film verwendet, so dass ein Großteil des Lichtes in dem zu untersuchenden Halbleiter absorbiert wird, kann eine Schottky-Barriere als ein photoleitendes Bauteil verwendet werden mit einem maximalen Wert von $G^* = 1$ [128].

Photoleitung in einem n-p-n-Übergang

Anstiege der Photoleitfähigkeit um mehr als eins können beobachtet werden für Bauteile mit Übergängen, die so entworfen sind, dass sie die Möglichkeit der Auffüllung von Ladungsträger besitzen, um Ladungsneutralität in einer kritischen Zone zu erhalten. Beispiele für ein solches Bauteil sind in Abbildung 12 gezeigt. In Abbildung 12 (a) ist ein n-p-n-Übergang und in (b) ein p-n-p-Übergang abgebildet. Hier soll der n-p-n-Übergang diskutiert werden, da dieser häufiger auftritt.

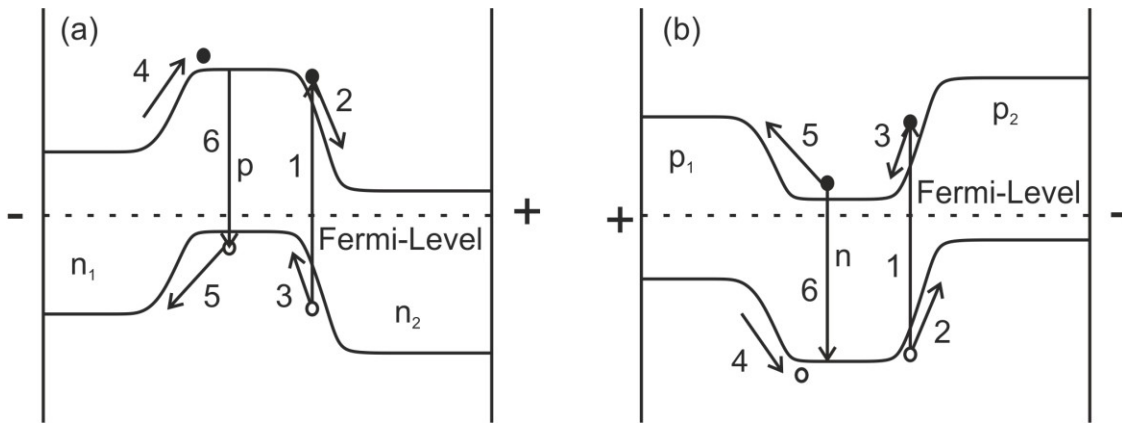


Abbildung 12 Banddiagramm im Ortsraum eines (a) n-p-n-Übergangs und (b) eines p-n-p-Übergangs [128]

Qualitativ verhält sich ein Übergang wie der in Abbildung 12 (a) gezeigte, wie folgt. Das Verhalten von dem in Abbildung 12 (b) gezeigten Übergang ist analog zu betrachten.

- (1) Elektron-Loch-Paare bilden sich durch Photoanregung und haben eine Diffusionslänge kürzer als der p-n₂-Übergang
- (2) Die Elektronen sammeln sich nach der Anregung in Region n₂
- (3) Die Löcher sammeln sich nach der Anregung in Region p
- (4) So lange sich das Loch in Region p aufhält, bildet es eine positive Ladung, die den n₁-p-Übergang in Durchlassrichtung polt und so Elektronen einspeist, welche das ursprünglich durch die Photoanregung entstandene Elektron ersetzen

Dieser Prozess wird fortgesetzt bis entweder

- (5) Das Loch aus der p Region in die n₁ Region diffundiert

oder

- (6) Das Loch mit einem passierenden Elektron rekombiniert.

Der Anstieg der Photoleitfähigkeit kann mit demselben Formalismus wie dem für das homogene Material, das in Abbildung 9 (d) gezeigt ist, behandelt werden. Der Anstieg der Photoleitfähigkeit ist proportional zu der Lebenszeit der Elektronen, welche die p-Region passieren. Diese entspricht der Zeit, die das Loch braucht, um aus der p-Region zu diffundieren. Die Transitzeit ist gleich der Zeit, die die Elektronen brauchen, um die p-Region zu passieren. Für den n-p-n-Übergang ergibt sich ein Anstieg der Photoleitfähigkeit um

$$G^* = \frac{n_1 q \mu_n L_{pn}}{p q \mu_p W}$$

67

Dabei ist L_{pn} die Diffusionslänge von Löchern in der n₁-Region und W die Dicke der p-Region.

Mathematische Beschreibung der Photoleitfähigkeit

Ein komplettes mathematisches Modell zur Beschreibung von Photoleitfähigkeit besteht aus der Kontinuitätsgleichung für Elektronen und Löcher [128].

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \sum_i [n\beta_i(N_i - n_i)] + \sum_i \left[n_i N_c \beta_i \exp\left(-\frac{E_c - E_i}{kT}\right) \right] + \nabla * \frac{\vec{J}_n}{q} \quad 68$$

Dabei beschreibt der zweite Term den Einfang von Elektronen an Störstellen und der dritte Term beschreibt die thermische Anregung von Elektronen aus einer Störstelle ins Leitungsband. N_i stellt die Dichte an i-ten Störstellen dar und n_i die Dichte der mit Elektronen besetzten i-ten Störstellen. β_i ist der Einfangkoeffizient der i-ten Störstellen für Elektronen und $E_c - E_i$ die Ionisationsenergie der i-ten Störstellen.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G - \sum_j [p\beta_j n_j] + \sum_j \left[(N_j - n_j) N_v \beta_j \exp\left(-\frac{E_j - E_v}{kT}\right) \right] + \nabla * \frac{\vec{J}_p}{q} \quad 69$$

Hier beschreibt der zweite Term den Einfang von freien Löchern an Störstellen und der dritte Term beschreibt die thermische Anregung von Löchern aus einer Störstelle ins Valenzband. N_j stellt die Dichte an j-ten Störstellen dar und n_j die Dichte der mit Löchern besetzten j-ten Störstellen. β_j ist der Einfangkoeffizient der j-ten Störstellen für Löcher und $E_j - E_v$ die Ionisationsenergie der j-ten Störstellen.

Die Stromdichte von Elektronen und Löchern kann wie in Gleichung 32 bis 39 ausgedrückt werden:

$$\vec{J}_n = nq\mu_n \vec{E} + qD_n \nabla n \quad 70$$

$$\vec{J}_p = pq\mu_p \vec{E} - qp \nabla p \quad 71$$

Zusätzlich wird die Poisson Gleichung verwendet [128]:

$$\nabla * \vec{E} = \frac{Q}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad 72$$

Wobei Q die Raumladung in dem Material ist.

Die Kombination von Gleichung 68 bis 72 ergibt:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \sum_i [n\beta_i(N_i - n_i)] + \sum_i \left[n_i N_c \beta_i \exp\left(-\frac{E_c - E_i}{kT}\right) \right] + D_n \nabla^2 n + \mu_n \vec{E} * \nabla n + \frac{\mu_n n Q}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad 73$$

Zur Lösung der Gleichung werden häufig die folgenden vereinfachenden Annahmen angewendet:

- (1) $Q = 0$: Raumladung wird vernachlässigt, es wird Ladungsneutralität angenommen
- (2) $\nabla n = \nabla p$: Diffusion in den Festkörper wird vernachlässigt
- (3) Man ersetzt $-\sum_i [n\beta_i(N_i - n_i)] + \sum_i \left[n_i N_c \beta_i \exp\left(-\frac{E_c - E_i}{kT}\right) \right]$ durch $-\frac{n}{\tau_n}$ für eine angemessene Lebenszeit τ_n

Mit diese drei Annahmen vereinfacht sich die Lösung für das Gleichgewicht zu $G = \frac{n}{\tau_n}$ und zu $G = \frac{p}{\tau_p}$.

2.3. Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die für die folgenden Experimente verwendet wurden. Diese umfassen den Aufbau der linearen Absorption, den Photostrom-Messplatz und den Aufbau zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien.

2.3.1. Versuchsaufbau zur Messung der linearen Absorption

Der Versuchsaufbau der linearen Absorption ist in Abbildung 13 dargestellt. Eine Wolfram-Lampe, die mit einer Spannung von 12 V betrieben wird, dient als Weißlichtquelle. Das Weißlicht wird zuerst auf eine Lochblende mit einem Durchmesser von 50 μm fokussiert, um eine punktförmige Lichtquelle und ein homogenes Intensitätsprofil zu erhalten. Anschließend wird das Licht auf die Probe fokussiert, die in einem Kryostaten¹ gelagert ist, in dem typischerweise ein Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar herrscht. Ein integriertes Heizelement und flüssiges Helium können dazu verwendet werden, die Temperatur von 10 K bis 300 K zu variieren. Das durch die Probe transmittierte Licht wird mit einem Optical Spectrum Analyzer² (OSA) aufgenommen. Dieser hat eine maximale Auflösung von 0,05 nm und deckt einen Detektionsbereich von 350 nm bis 1750 nm ab. In dem hier gezeigten Experiment ist der maximale Detektionsbereich von der Weißlicht-Quelle limitiert. Es können deshalb nur Wellenlängen über 400 nm aufgenommen werden.

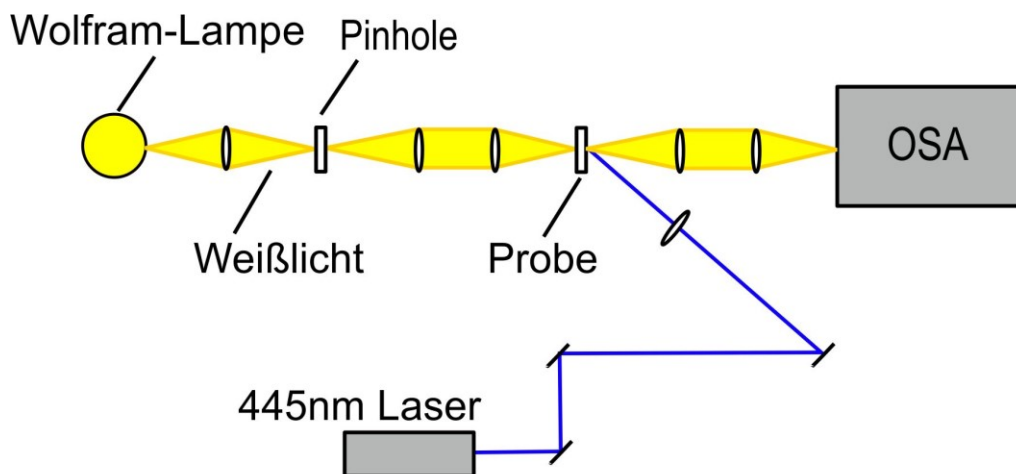


Abbildung 13 Schematischer Versuchsaufbau der linearen Absorption und Photolumineszenz. Das Licht einer Weißlichtlampe wird auf die Probe fokussiert. Das durch die Probe transmittierte Licht wird anschließend mit einem Optical Spectrum Analyzer (OSA) vermessen. Zudem kann das Licht eines Lasers mit einer Wellenlänge von 445 nm auf die Probe fokussiert werden und die Photolumineszenz der Probe mit dem OSA vermessen werden. Die Probe wird dabei in einem Kryostaten gelagert, der Messungen von 300 K bis 10 K erlaubt.

In dem gezeigten Versuchsaufbau kann neben der linearen Absorption auch zeitintegrierte Photolumineszenz (PL) aufgenommen werden. Dazu wird ein im Dauerstrichbetrieb betriebener Laser mit einer zentralen Wellenlänge von 445 nm und einer Ausgangsleistung von 27 mW als Anregequelle verwendet. Das Licht des Lasers wird mit Hilfe von mehreren Spiegeln und einer Linse auf die Probe fokussiert. Der Fokus des Lasers auf der Probe liegt an derselben Position wie der Weißlichtfokus, so dass Absorption und PL an derselben Probenposition aufgenommen werden können. Das von der Probe emittierte Licht wird mit dem OSA detektiert.

¹ „Microscopy crostat“, Cryo Vac

² „AQ-6315A“, Ando/Yokogawa

Das durch die Probe transmittierte Licht kann mit dem Beer'schen Gesetz beschrieben werden.

$$\frac{I(d, \lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)d} \quad 74$$

Dabei beschreibt $I_0(\lambda)$ die Intensität des einfallenden Lichtes und $I(d, \lambda)$ die Intensität des Lichtes nach Durchgang durch eine Probe mit der Dicke d . Der Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ beschreibt in dem in dieser Arbeit vorliegenden Fall die Abschwächung des Lichtes durch Absorption, Streuung und Reflektion.

Für jede Absorptionskurve werden drei Messungen benötigt. Eine Transmissionsmessung durch das zu untersuchende Material $I(\lambda)$, eine Referenzmessung $I_0(\lambda)$ und eine Messung des Hintergrundes $I_{BG}(\lambda)$. Aus diesen drei Messungen kann die Menge des absorbierten Lichtes $I_{abs}(\lambda)$ bestimmt werden mit:

$$I_{abs}(\lambda) = \frac{I_0(\lambda) - I(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_{BG}(\lambda)} \quad 75$$

Da die in dieser Arbeit vorgestellten Proben meist in Form von feinem Pulver vorlagen, wurden die Proben als Suspension in Nujon-Öl zwischen zwei Quarz-Platten vermessen. Das gemessene Absorptionsspektrum enthält keine Merkmale des Nujon-Öls, da als Referenzmessung jeweils eine Messung durch die Quarzplatten und das Nujon-Öl ohne Probe vorgenommen wurde.

2.3.2. Versuchsaufbau des Photostrom-Messplatzes

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Photostrom-Messplatz etabliert. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus ist in Abbildung 16 gezeigt.

Als Weißlichtquelle können in diesem Aufbau eine Wolfram-Lampe, eine Leuchtdiode (LED)³ oder eine wassergekühlte Bogenlampe verwendet werden. Die Spektren der möglichen Weißlichtquellen sind in Abbildung 14 dargestellt. Die Spektren wurden jeweils mit dem OSA gemessen (für weitere Informationen zum OSA siehe Kapitel 2.3.1) Die Weißlichtlampe hat ein sehr breites Spektrum (400 nm bis 1750 nm), allerdings ist ihre Intensität eher gering. Das Spektrum der LED ist schmaler (400 nm bis 700 nm), jedoch ist ihre Intensität besonders bei niedrigen Wellenlängen höher als die Intensität der Weißlichtlampe. Die Bogenlampe ist wassergekühlt und somit etwas aufwendiger zu betreiben. Sie besitzt jedoch ein Spektrum, das weiter in den ultravioletten Bereich hineinreicht und erweitert somit den möglichen Anregungsbereich. Ihr Spektrum reicht von etwa 300 nm bis 800 nm und sie besitzt eine Intensität, die etwa 5 Größenordnungen höher ist als die der Weißlichtlampe oder der LED.

Das Licht aus der Weißlichtquelle, kann zuerst auf eine Lochblende fokussiert werden. Man verwendet eine Lochblende um eine möglichst punktförmige Anregequelle zu erhalten. Der Nachteil einer Lochblende ist jedoch, dass sie relativ viel Intensität des anregenden Lichtes schluckt, weswegen die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Messungen ohne Lochblende durchgeführt wurden. Anschließend wird das Licht auf einen Monochromator⁴ ($1200 \frac{\text{Striche}}{\text{mm}}$) fokussiert. Der verwendete Monochromator war ursprünglich ein Doppelmonochromator. Im Rahmen der Etablierung des Photostrommessplatzes wurde ein Gitter durch einen Spiegel ersetzt, um eine höhere Intensität des Weißlichtes zu erreichen. Durch diese Maßnahme

³ „Golden Dragon Plus“, OSRAM, 295 lm

⁴ „1680“, SPEX

wurde jedoch die maximale Auflösung des Monochromators verringert. Sie liegt nun bei etwa 1 nm. Aus dem Monochromator treten, je nach gewählter Wellenlänge, bis zu drei Beugungsordnungen des Gitters aus (siehe Abbildung 15(b)). Für die hier vorgestellten Messungen wurde immer die erste Beugungsordnung verwendet, da diese die Intensivste ist. Das Austreten von höheren Beugungsordnungen wurde durch die Verwendung von geeigneten Filtern unterbunden. Durch die Veränderung am Monochromator wird bei der Verwendung der ersten Beugungsordnung jeweils nur die Hälfte der tatsächlichen Wellenlänge angezeigt (siehe Abbildung 15(b)). Der in Abbildung 15(a) gezeigt Zusammenhang zwischen tatsächlicher Wellenlänge und angezeigter Wellenlänge wurde für jeden dargestellten Punkt aus einer Messung ähnlich der in Abbildung 15(b) gezeigten bestimmt. Dabei wurde für jeden Punkt bei einer bestimmten am Monochromator eingestellten Wellenlänge mit dem OSA ein Spektrum aufgenommen und jeweils das Maximum der auftretenden Peaks gegen die angezeigte Wellenlänge aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Wellenlänge und der am Monochromator angezeigten Wellenlänge wurde durch eine lineare Anpassung bestimmt und ist durch die Formel

$$f(x) = 2,00523 * x - 1,04103$$

76

gegeben, wobei x der tatsächlichen Wellenlänge entspricht.

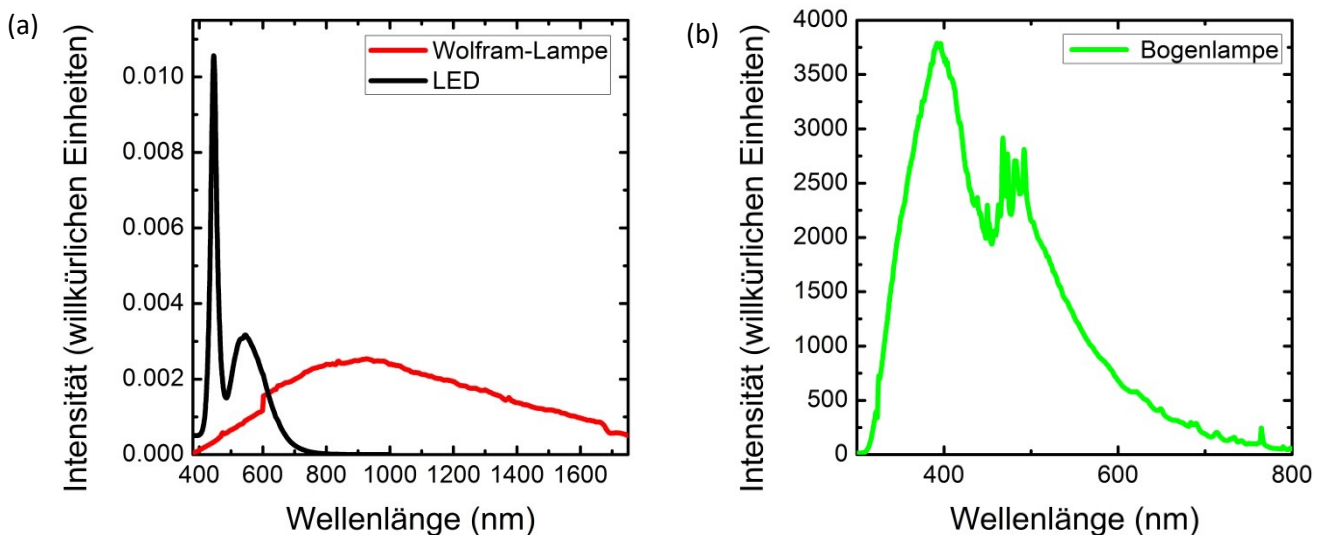


Abbildung 14 Spektren der verwendeten Weißlichtquellen, (a) Spektrum einer Wolframlampe und einer Weißlicht-LED, (b) Spektrum einer Bogenlampe.

Nach Durchgang durch den Monochromator, wird das nun monochromatische Licht zuerst mit einer Linse kollimiert und anschließend mit einem 10x Mikroskop-Objektiv auf die Probe fokussiert. Der Anregungsfleck auf der Probe ist einige hundert μm groß. Das von der Probe reflektierte Weißlicht wird durch einen Strahlteiler von dem einfallenden Weißlichtstrahl separiert und anschließend mit einer CCIR Kamera, die ein Objektiv mit einer Blendenöffnung von 1.2 bis 2.5 und einer Brennweite von 75 mm besitzt, detektiert. Das

Signal der Kamera wird anschließend mit einem Video zu VGA Wandler⁵ digitalisiert und auf einem Monitor dargestellt. Das auf der Kamera entstehende Bild dient als optische Kontrolle.

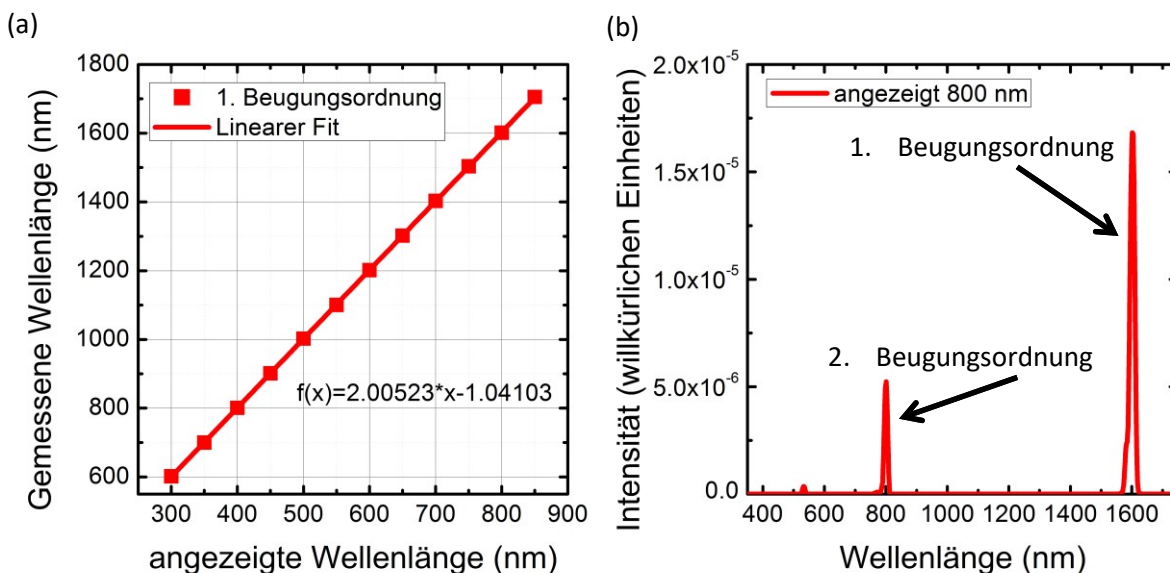


Abbildung 15 Charakterisierung des verwendeten Monochromators. (a) Zusammenhang der am Monochromator angezeigten Wellenlänge mit der tatsächlichen Wellenlänge. (b) Beispiel einer für einen Punkt in (a) durchgeführten Messung für eine angezeigte Wellenlänge von 800 nm und einer tatsächlichen Wellenlänge der 1. Beugungsordnung von 1602,78 nm.

Alle in diesem Aufbau integrierten Linsen sind Achromaten, lediglich das Mikroskop-Objektiv ist nicht achromatisch, was zu einer leichten Verfälschung der Messergebnisse je nach verwendeter Wellenlänge führen kann. Diese Verfälschung ist jedoch für alle in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse gleich.

Die Probe wird in diesem Aufbau mit zwei Wolfram-Nadeln kontaktiert, die einen Spitzendurchmesser von 5 μm haben. Die Nadeln sind an zwei Haltern montiert, die frei in x-, y- und z-Richtung bewegt werden können. Somit ist der Abstand zwischen den Nadeln frei wählbar. Da in dieser Arbeit meist Proben vermessen wurden, die in Form eines relativ feinen Pulvers vorlagen, betrug der Abstand zwischen den Nadeln für die meisten Messungen etwa 100 μm . Die Wolfram-Nadeln sind mit einem Strom-Verstärker⁶ verbunden, der zum einen den an den Nadeln abgegriffenen Strom verstärkt und zum anderen an die Proben eine Spannung von maximal ± 10 V anlegen kann. Der von dem Strom-Verstärker ausgegebene Strom wird anschließend mit einem Lock-In Verstärker⁷ vermessen. Dazu wird das Weißlicht mit einem Chopper moduliert. Dies führt zu einem besseren Signal-zu-Rausch Verhältnis bei der Messung und zu einer höheren Sensitivität. Außerdem wird nur der tatsächliche Photostrom, also die Änderung des Stroms mit und ohne Licht vermessen. Das Signal vom Lock-In Verstärker wird mit einem in LabView geschriebenen Programm ausgelesen und dargestellt. Mit dem hier vorgestellten Photostrom-Messplatz können Ströme von minimal bis zu 100 fA vermessen werden, bei Proben, die einen nicht zu hohen Dunkelstrom (2mA) besitzen. Das aus dem Lock-In Verstärker ausgegebene Signal entspricht zwar nur der Änderung des Stroms

⁵ „V2V“, Geniatech

⁶ „DLCPA-100“, Femto

⁷ „SR 850“, Stanford Research

mit und ohne Licht, jedoch sollte beachtet werden, dass der gesamte Strom (Photo- und Dunkelstrom) den Stromverstärker durchläuft, was zu einer Übersteuerung führen kann.

Der Photostrom-Messplatz befindet sich innerhalb einer selbstgebauten Stickstoffbox, so dass auch Proben, die sensitiv auf Luft oder Luftfeuchtigkeit reagieren unter Stickstoff-Atmosphäre vermessen werden können.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei einer angelegten Spannung von 10 V durchgeführt und mit einer Wellenlängen-Auflösung von 10 nm.

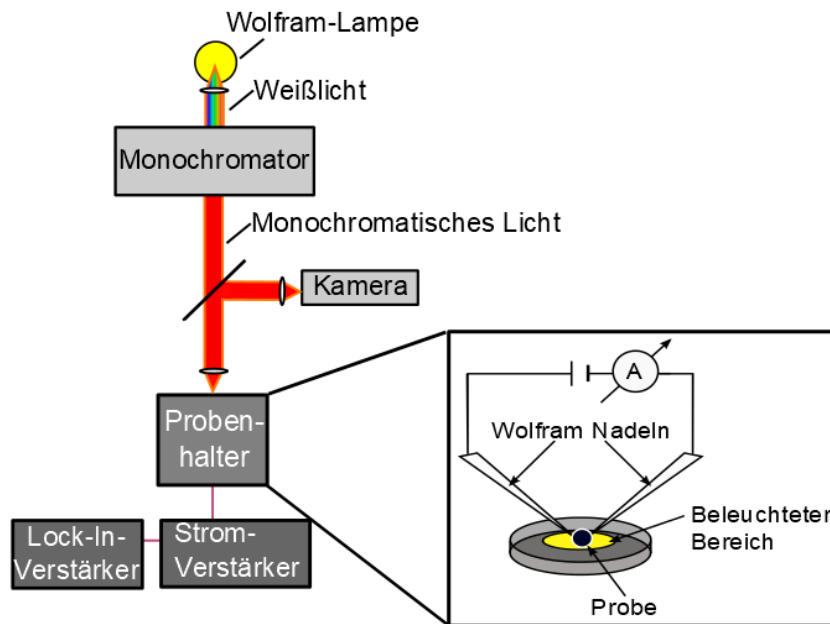


Abbildung 16 Schematische Darstellung des Photostrom-Messplatzes. Das Licht einer Weißlichtlampe wird auf einen Monochromator fokussiert. Anschließend wird das nun monochromatische Licht durch ein Mikroskop-Objektiv mit 10-facher Vergrößerung auf die Probe fokussiert, die mit zwei Wolfram-Nadeln kontaktiert ist. Der Fokus auf der Probe hat einen Durchmesser von einigen hundert μm . Über die Nadeln kann eine Spannung von $\pm 10\text{ V}$ an die Probe angelegt und der Strom abgegriffen werden. Der Strom wird mit einem Strom-Verstärker verstärkt und anschließend mit einem Lock-In Verstärker gemessen.

Das gemessene Photostrom-Spektrum muss jeweils von der Form des zugrundeliegenden Weißlicht-Spektrums bereinigt werden. Dazu wurden alle Weißlichtquellen mit einer bereits elektrisch kontaktierten Photodiode⁸ mit bekanntem Antwortspektrum vermessen. Anschließend wurde das gemessene Signal der Diode I_{Diode} (Einheit A) und das Antwortspektrum R_{Antwort} (Einheit $\frac{\text{A}}{\text{W}}$) unter zu Hilfenahme der Formel

$$P_{\text{Weißlicht}} = \frac{I_{\text{Diode}}}{R_{\text{Antwort}}} \quad 77$$

verrechnet, so dass das Weißlichtspektrum anschließend in der Einheit Watt vorlag.

Nun konnte jedes Photostrom-Spektrum in Abhängigkeit der einfallenden Strahlungsintensität angegeben werden. Dazu wurden die gemessenen Photostrom-Spektren I_{Probe} der Probe mit dem Weißlichtspektrum $P_{\text{Weißlicht}}$ verrechnet. Hierfür wurde folgende Formel verwendet:

⁸ „FDS100-CAL“, Thorlabs GmbH

$$R_{\text{Photostrom}} = \frac{I_{\text{Probe}}}{P_{\text{Weißlicht}}} \quad 78$$

Der resultierende Photostrom $R_{\text{Photostrom}}$ ist von der Form des zugrundeliegenden Weißlichtspektrums bereinigt und in der Einheit $\frac{\text{A}}{\text{W}}$ angegeben.

2.3.3. Versuchsaufbau zur Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien

Strom-Spannungs-Kurven wurden mit einem dem Photostrom-Aufbau sehr ähnlichen Aufbau vermessen. Hierzu wurde lediglich die Detektion des Aufbaus geändert. Der Lock-In-Verstärker und der Strom-Verstärker wurden durch ein Elektrometer⁹ ersetzt. Mit diesem Elektrometer ist es möglich, Spannungen von +/- 102 V an eine Probe anzulegen und Ströme von einigen fA zu messen. Alle in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden mit einer maximalen Spannung von +/- 15 V durchgeführt.

Messungen wurden jeweils im Dunkeln und unter dem Einfluss von Licht durchgeführt. Dazu wurde dieselbe Weißlichtquelle (Wolframlampe) wie für die Photostrom-Messungen verwendet. So war es möglich, sowohl den Dunkelstrom der Probe zu bestimmen, als auch die Erhöhung dieses Stroms unter dem Einfluss von Licht.

Alle in dieser Arbeit gezeigten Strom-Spannungs-Kurven zeigen ein klares Schottky-Verhalten für positive und negative angelegte Spannungen. Zudem sind die Kurven meist für positive und negative Spannungen leicht asymmetrisch. Dieses Verhalten kann auf die Kontakte zurückgeführt werden. Die Kontakte zwischen Probe und Nadeln sind Schottky-Kontakte. Ein kleiner Unterschied in der Kontaktqualität zwischen den beiden Nadeln führt zu einer Änderung des Stroms in Abhängigkeit von seiner Richtung.

⁹ „617 Programmable Electrometer“, Keithley

2.4. Verwendete Proben

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Verbindungen, die mit dem Photostrom-Aufbau untersucht wurden, vorgestellt und ihre Herstellungsverfahren erläutert. Mit dem Photostrom-Aufbau wurden sowohl verschiedene Chalkogenide wie auch ein Porphyrinderivat untersucht. Der erste Vertreter aus der Gruppe der Chalkogenide sind Selenidostannate, die in ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Dimensionen mittels Photostrom-Spektroskopie untersucht worden sind. Anschließend wurden die Verbindungen $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ und $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ in derselben Art und Weise untersucht. Die letzte untersuchte Probe ist ein Porphyrinderivat mit der Bezeichnung $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$. Ihre Synthese wird zum Abschluss dieses Kapitels vorgestellt.

2.4.1 Selenidostannate in ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dimensionen

Die hier verwendeten Proben wurden in der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen von Dr. Yumei Lin hergestellt [112]. Die Besonderheit dieser Synthesevorschrift stellt die Überführung der dreidimensionalen (3D) Struktur in Abhängigkeit von Temperatur, Dauer und Lösungsmittel über eine reversible Reaktion, die über einen zweidimensionalen Zwischenschritt führt, in die eindimensionalen Strukturen dar. Für die verwendeten Proben wurde eine verfeinerte Strategie entwickelt, bei der das 3D Selenidostannat $3\text{D-K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ (welches als 3D-1 bezeichnet wird) als Edukt in einer ionischen Flüssigkeit verwendet wird [139] (siehe Abbildung 17). Durch hohe Temperaturen findet ein Rückbau von diesem 3D Selenidostannat über die Schichtstruktur $2\text{D}[\text{BMMIm}]_{16}[\text{Sn}_{24}\text{Se}_{56}]$ (welche als 2D-1 bezeichnet wird und wobei BMMIm 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium darstellt) zu den zweikettigen Verbindungen $1\text{D}[\text{BMMIm}]_4[\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (bezeichnet als 1D-1) oder $1\text{D}[\text{BMMIm}]_3[\text{DMMPH}][\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (bezeichnet als 1D-2, mit DMMP: 2,6-dimethylmorpholine) statt. Das Ansetzen einer Temperatur in der Gegenwart eines Hilfsamins führt zu einer Umkehrung dieser Phasentransformation mit einem Anwachsen der Dimension. Es wandelt sich also 1D-1 oder 1D-2 in die offene Selenidostannatverbindung $3\text{D}[\text{BMMIm}]_8[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]$ (bezeichnet als 3D-2) um. Die hier verwendete strukturelle Umwandlung von 3D zu 1D und zurück ist sehr selten.

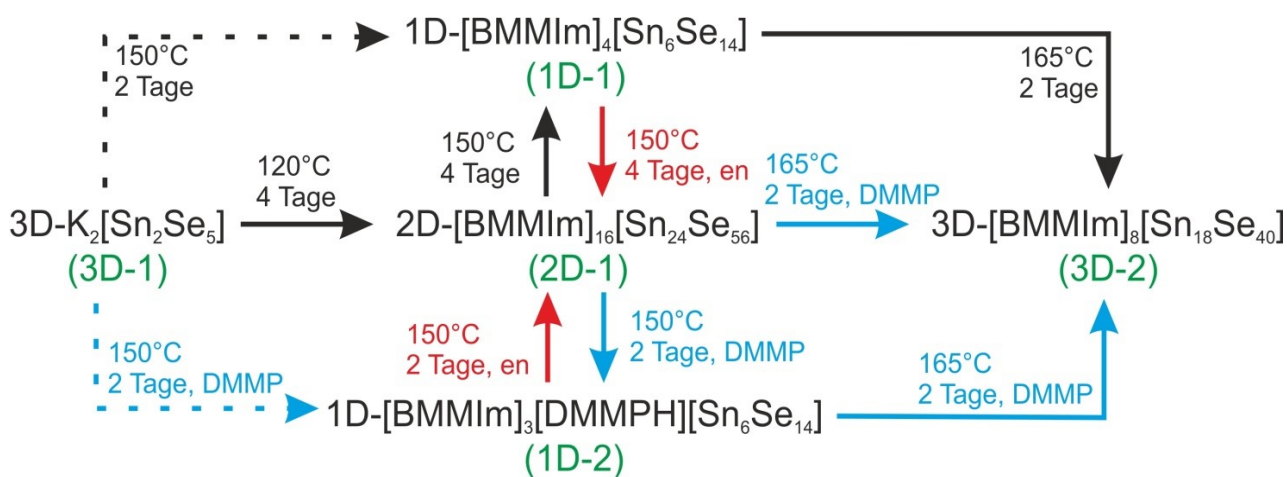


Abbildung 17 Transformation von Selenidostannaten gerichtet nach Reaktionstemperatur und hinzugefügtem Amin (DMMP oder en) in der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMMIm}]\text{BF}_4$. Die gestrichelten Pfeile zeigen einen alternativen, direkten Weg zu den Verbindungen 1D-1 und 1D-2 [112].

Für die Synthese dieser Proben wurde eine Reihe von parallelen Reaktionen von $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ (60 mg, 0,084 mmol) in $[\text{BMMIm}][\text{BF}_4]$ (0,5 g) verwendet. Diese Reaktionen wurden mit oder ohne die hinzugefügten

Amine DMMP oder en (1,2-ethanediamine) bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Heizzeiten in einer Pyrex Ampulle unter Vakuum durchgeführt. Durch diese Reaktion entstand das Selenidostannat 3D-1. Wurde die verwendete Mixtur bei 90°C für 4 Tage gehalten, entstand $K[BF_4]$ als ein mikrokristalliner Festkörper. Wurde die Temperatur jedoch auf 120°C erhöht und dort für 4 Tage gehalten oder die anfängliche Mixtur direkt für 4 Tage bei 120°C gehalten, entstand der rote hexagonal-prismatische Kristall 2D-1 (siehe Abbildung 17).

Wurde die entstandene Mixtur nun für weitere 4 Tage bei 150°C gehalten, entstand das dünne, orangene, plättchen-oder stäbchenförmige 1D-1 zusammen mit 2D-1, welches noch nicht reagiert hatte. Dahingegen führt eine kleine Zugabe von DMMP (0,1 ml) zu der zuvor beschriebenen Reaktion von 2D-1 zu der Entstehung von 1D-2 Kristallen.

Wurde anschließend die Reaktionstemperatur für 2 Tage auf 165°C angehoben, entstanden der dünne, orangene, stäbchenförmige Kristall 3D-2, welcher von einem schwarzen Bodensatz begleitet wurde, wenn DMMP bei der Reaktion verwendet wurde. Weiteres Erhitzen auf 180°C für 1,5 Tage führte zu einer teilweisen oder quantitativen Zersetzung der Substanzen in der Gegenwart oder Abwesenheit von DMMP zu einem festen schwarzen Pulver, welcher aus variablen Mengen an Zinn und Selen bestand.

2.4.2 Herstellung von $K_2Hg_2Se_3$

Die hier verwendeten Proben wurden in der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen von Dr. Günther Thiele hergestellt [113]. Sie wurden mit einer solvothermalen Methode hergestellt, bei der hohe Ausbeuten generiert werden können. Dadurch bedingt können leicht große Mengen an Material gewonnen werden (bis zu 50 g, was durch die Größe der Gefäße limitiert war). Bei der Verschmelzung von K_2Se und $HgSe$ in einem Verhältnis von 1:2 mit einem Sauerstoff/Methan-Brenner in einer Silica-Glasampulle für 10 Minuten und einer anschließenden Behandlung des entstandenen Materials unter aminothermalen Bedingungen (1,2-diaminoethan) bei 150°C für 2 Tage formte sich $K_2Hg_2Se_3$ mit einer Ausbeute von 94%. Die Verbindung kristallisiert in einer tetragonalen Raumgruppe $P4_2/ncm$. Die Verbindung $K_2Hg_2Se_3$ ist bis 350°C thermisch stabil und anfällig gegen Luftfeuchtigkeit und Luft.

2.4.3 Herstellung von $K_2Hg_2Te_3$

Die hier verwendeten Proben wurden in der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Dr. Stefanie Dehnen von Dr. Günther Thiele hergestellt. $K_2Hg_2Te_3$ kann durch eine Festphasenreaktion gewonnen werden, indem man $HgTe$ und K_2Te in einem Verhältnis von 2:1 in einer versiegelten Quarz Ampulle mit einem Überschuss von elementarem Quecksilber (1ml Hg pro 20 ml Ampullenvolumen) mischt. Die Mischung wird anschließend für drei Tage auf 350°C geheizt. Das Reaktionsprodukt wird zerstampft und bildet eine Suspension mit dem vorhandenen Quecksilber. Um den Überschuss an Quecksilber zu entfernen, wird die Lösung filtriert. Zurück bleiben die schwarzen $K_2Hg_2Te_3$ Kristalle. $K_2Hg_2Te_3$ kann in quantitativen Mengen hergestellt werden und ist ein Pulver, welches sehr anfällig auf Luft und Luftfeuchtigkeit reagiert. Es ist keine weitere Reinigung des Pulvers nötig. Bei der Synthese kann zwischen 5 und 150 g von $K_2Hg_2Te_3$ gewonnen werden, wobei nur die Größe der Ampulle größere Ausbeuten verhindert.

Im Gegensatz zu der Beobachtung bei anderen Metalaten die aus schweren Elementen bestehen, zerfällt $K_2Hg_2Te_3$ nicht, wenn es Licht für mehrere Wochen ausgesetzt ist.

2.4.4 Synthese eines auf Porphyrinderivaten basierenden organisch-anorganischen Hybridmaterials

Die hier verwendeten Proben wurden in der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie unter der Leitung von Dr. Johanna Heine von Bettina Wagner hergestellt. $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ (TPyP = Terta(4-pyridyl)porphyrin) wurde in einer einfachen Weise hergestellt. Als Ausgangssubstanz verwendet man $BiCl_3$ oder Bi_2O_3 (114 mg, 0,244 mmol). Man löst die jeweilige Bismut Komponente zusammen mit Tetra(4-pyridyl)porphyrin (151 mg, 0,244 mmol) in 2M Salzsäure. Dies führt zu einer dunkelgrünen Lösung aus der blau-grüne, metallische Kristalle, bestehend aus $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$, innerhalb weniger Tage ausfallen (siehe Abbildung 18). Nach einer Woche wurde das Reaktionsprodukt abgefiltert. Das Produkt wurde mit 5 ml kaltem Ethanol gewaschen und luftgetrocknet. Dabei entstanden 335 mg $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$. $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ wurde als Einkristall hergestellt. Einzelne Kristalle von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ zeigen einen unerwarteten, reversiblen Farbwechsel von Grün zu Blau, wenn sie mit verschiedenen Flüssigkeiten benetzt werden. Dieser Effekt ist wahrscheinlich auf die Oberflächenbeschaffenheit der Einkristalle zurückzuführen.

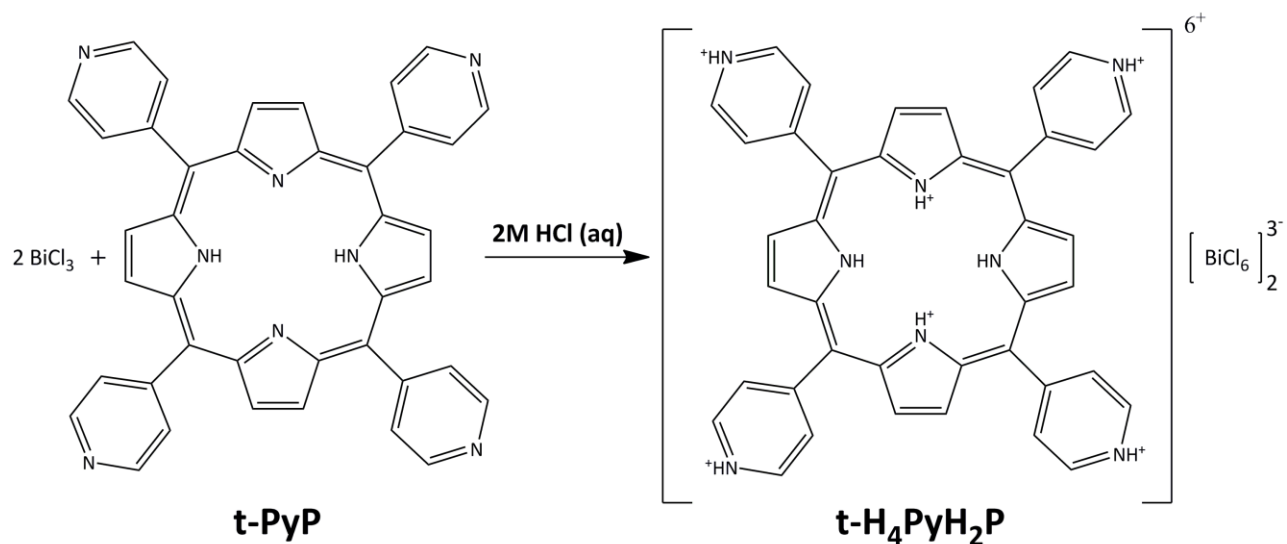


Abbildung 18 Synthese von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$

2.5 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse an den zuvor vorgestellten Proben beschrieben. An den verschiedenen Proben wurden neben Photostrommessungen auch Absorptionsmessungen und Strom-Spannungs-Messungen und für einige der Proben auch Photolumineszenzmessungen durchgeführt.

2.5.1. Selenidostannate in ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Dimensionen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse für Selenidostannate in ionischen Flüssigkeiten vorgestellt. Da die in diesem Kapitel vorgestellten Messungen zu den ersten mit dem Photostrom-Messplatz durchgeführten Messungen gehören, wurden sie nicht mit dem oben beschriebenen Aufbau durchgeführt, sondern mit einem etwas abgewandelten. Die in diesem Kapitel gezeigten Daten sind in [112] veröffentlicht.

Bei dem hier verwendeten anfänglichen Photostrom-Aufbau wurde die Probe mit zwei dünnen Edelstahlnadeln (Stainless steel) kontaktiert, die einen Spitzendurchmesser von etwa 20 μm besaßen. Der Abstand der Nadeln bei der Messung betrug etwa 100 μm . An die Proben wurde eine Spannung von 10 V angelegt. Als Weißlichtquelle wurde die zuvor beschriebene Wolframlampe verwendet, die eine spektrale Breite von 400 nm bis 1750 nm abdeckt. Das Licht wurde auf die Probe fokussiert, so dass ein gleichmäßig ausgeleuchteter Fokus von einigen hundert μm im Durchmesser entstand. Der Strom wurde mit dem zuvor vorgestellten Femto-Verstärker verstärkt und anschließend mit einem Lock-In-Verstärker vermessen, um die Sensitivität des Aufbaus zu erhöhen. So konnten zum damaligen Zeitpunkt Photoströme von bis zu 1 pA vermessen werden. Zuerst wurde der Strom als Funktion der angelegten Spannung vermessen (siehe Abbildung 20). Dabei wurde das volle Weißlicht-Spektrum verwendet. Anschließend wurden spektral-aufgelöste Messungen durchgeführt. Durch den nur sehr schwachen Photostrom, der nur einige wenige pA beträgt, wurde für diese Messung ein integriertes Messschema verwendet. Das einfallende Licht wurde spektral aufgelöst, indem es durch verschiedene Langpass-Filter mit unterschiedlichen Abschneideenergien geleitet wurde. Diese Filter absorbieren das Licht mit einer kleineren Wellenlänge als die Abschneidewellenlänge. So werden zum Beispiel Photonen mit hoher Energie absorbiert, während Photonen mit kleinerer Energie als die Abschneideenergie durch den Filter transmittiert werden. Durch dieses Verfahren ist es möglich spektral-aufgelöste Photostromspektren mit einer hohen Detektions-Effizienz aufzunehmen. Im Gegensatz zu den Messungen mit Monochromator fallen bei dieser Messmethode alle Photonen mit einer Energie die kleiner als die Abschneideenergie ist auf die Probe. Bei den Messungen mit Monochromator fallen nur Photonen in einem sehr kleinen Energiebereich auf die Probe. Das Weißlicht wird im Monochromator also sowohl zu hohen Energien wie auch zu kleinen Energien beschnitten.

In dem vorliegenden Fall wurden nicht nur feine Änderungen an der Sn/Se Zusammensetzung vorgenommen, sondern es wurden auch Änderungen in Bezug auf die Kationen wie auch die Erweiterung der anionischen Sn/Se Struktur durchgeführt, was zu einer kleinen Änderung der Bandlücke führt.

Wie erwartet führt die „Verdünnung“ der Struktur, wie es bei dem Austausch der K^+ Kationen in 3D-1 mit organischen Kationen (BMMIm^+ oder DMOOH^+) der Fall ist, zu einer Blauverschiebung der Absorption von 1,2 eV zu 2,0 eV [112]. Zusätzlich führt eine Änderung der Dimension zu einer Änderung der Bandlückenenergie. In 2D-1 beträgt die Energie der Absorptionskante 2,0 eV [112], in den 1D Strukturen ist sie etwas größer. Für 1D-1 und 1D-2 beträgt sie etwa 2,1 eV [112]. Ein weiteres ungewöhnliches Verhalten ist, dass die Struktur 3D-2 eine ähnliche Absorptionskante von 2,1 eV [112] zeigt, wie die beiden 1D

Strukturen. Die Begründung hierfür liegt darin, dass die 3D Struktur einem offenen Gerüst gleicht, welches nur ein Drittel der Sn Atome enthält, welche in der tetraedrischen Koordination vorhanden sind. Die Absorptionskanten passen zu der Farbe der Kristalle, welche sich von schwarz (3D-1) zu rot (2D-1) zu orange (für alle anderen Phasen) ändert [112].

In Abbildung 19 und Abbildung 20 ist eine vorläufige Studie an 2D-1, 1D-1, 1D-2 und 3D-2 Einkristallen, welche bei Raumtemperatur und unter Umgebungsbedingungen durchgeführt wurde, dargestellt. Abbildung 19 zeigt den Photostrom der vier Proben als Funktion der Abschneideenergie des Filters. Die Messungen wurden bei 10 V angelegter Spannung durchgeführt. Jeder Punkt (E_1 , I_1) in dieser Darstellung repräsentiert eine Messung des Stroms I_1 , wenn die Probe mit einer Weißlichtquelle beleuchtet wurde, bei der der hochenergetische Anteil des Lichtes bei der Abschneideenergie E_1 abgeschnitten wurde. Es können also nur Photonen mit Energien kleiner als E_1 die Probe anregen. Der Rest der Photonen wird im Filter absorbiert.

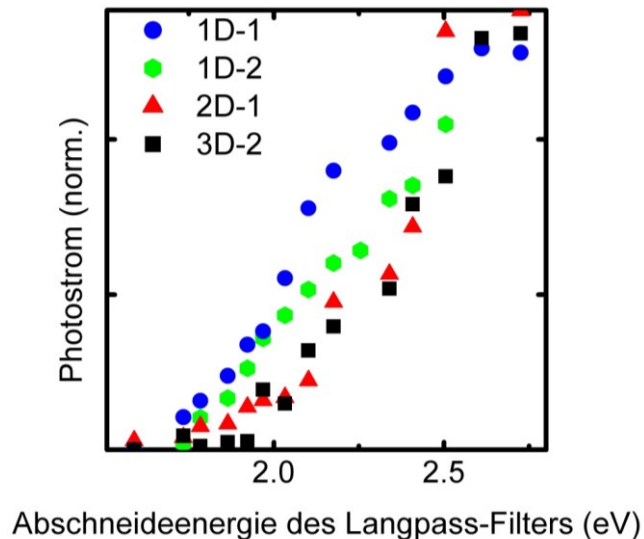


Abbildung 19 Photostrommessungen an Einkristallen von 1D-1, 1D-2, 2D-1 und 3D-2 als Funktion der Abschneideenergie des Langpassfilters für eine angelegte Spannung von 10 V.

Für alle vier Proben ist der Photostrom nahezu null unterhalb einer Photonenenergie von 1,7 eV. Der Photostrom wächst stark an für Photonenenergien zwischen 1,7 und 2,7 eV und zeigt nur noch einen schwachen Anstieg für Photonenenergien oberhalb von 2,7 eV. Die Photostrom-Antworten passen gut zu den Absorptionskanten. Weit unterhalb der Absorptionskante sind die Proben transparent für das einfallende Licht und es können keine Ladungsträger angeregt werden. Zwischen 1,7 und 2,7 eV steigt die Absorption stark an und die Probe wird leitfähig durch photoangeregte Ladungsträger. Selbst wenn die Hauptabsorptionskante bei etwa 2,1 eV liegt, kann ein relativ langer Ausläufer der Absorption hin zu niedrigen Energien beobachtet werden. Das ist ein typischer Hinweis auf inhomogene Verbreiterung [140]. Da die Photostrom-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt wurden scheinen die Ladungsträger mobil zu sein und führen daher zu einem messbaren Strom. Für hohe Energien ist die Absorption nahezu konstant und alle Überschussenergie wird in Wärme umgewandelt (zum Beispiel wird nur ein Elektron-Loch-Paar erzeugt für jedes Photon mit einer Energie die größer als die Bandlücke ist). Dadurch ist der Anstieg des Photostroms als Funktion der Photonenenergie für Energien größer 2,7 eV sehr viel langsamer.

Neben allgemeinen Ähnlichkeiten zwischen den Proben können auch klare Unterschiede festgestellt werden. In dem Energiebereich zwischen 1,7 und 2,7 eV ist der Wert des Photostroms höher für die beiden 1D Proben als für die anderen beiden Proben. Für die 1D-1 Probe kann ein zusätzlicher Anstieg des Photostroms zwischen 2,0 und 2,4 eV festgestellt werden. Daraus kann gefolgert werden, dass sich in der 1D-1 Probe zusätzliche elektronische Zustände unterhalb der Hauptabsorptionskante befinden müssen. Diese Zustände sind nicht nur optisch aktiv, sie absorbieren also nicht nur Licht, sondern sie tragen auch zur Photoleitfähigkeit bei. Das heißt, dass die in diesen Zuständen erzeugten Ladungsträger nicht räumlich begrenzt sind auf ein Chromophor, sondern sich durch den Kristall hin zu den Kontakten bewegen können.

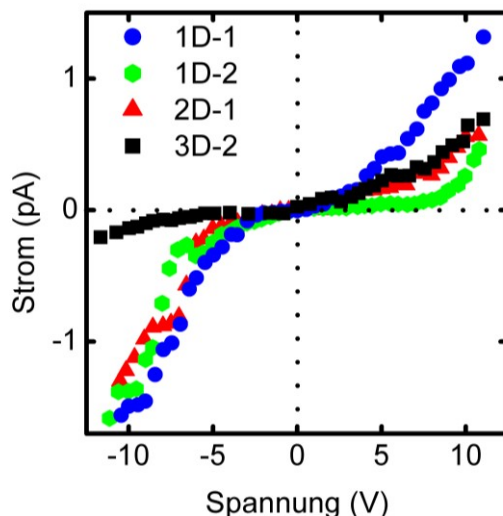


Abbildung 20 Strom-Spannungs-Kurve an Einkristallen von 1D-1, 1D-2, 2D-1 und 3D-2

Abbildung 20 zeigt die Strom-Spannungs-Kurven für die vier untersuchten Proben unter Beleuchtung. Für alle vier Proben können ähnliche Strom-Spannungs-Kurven beobachtet werden, die alle ein klares Schottky-Verhalten für positive und negative angelegte Spannungen zeigen. Sie zeigen also zum Beispiel eine diskrete Schwelle der Leitfähigkeit. Bei sehr kleinen Spannungen sind die Proben nahezu nicht leitfähig und sie zeigen einen exponentiellen Anstieg des Stroms bei den jeweiligen Spannungsschwellen. Anschließend an diesen exponentiellen Anstieg zeigen sie ein ohmsches Verhalten für hohe angelegte Spannungen. Die Spannungsschwellen für die 1D-1 Probe betragen -3,4 und 2,7 V, für die 1D-2 Probe -5,4 und 8,7 V, für die 2D-1 Probe -4,1 und 2,6 V und für die 3D-2 Probe -4,9 und 2,0 V. Diese Werte wurden durch lineare Anpassungen des ohmschen Teils der jeweiligen Strom-Spannungs-Kurve bestimmt. Diese lineare Anpassung wurde bis zur x-Achse extrapoliert und dort der Wert für die Schwellenspannung abgelesen. Die Abweichungen der Schwellenspannungen sind auf unterschiedliche Kontaktqualitäten zurückzuführen. So können sich zum Beispiel die Position, die Tiefe, der Abstand und die Oberflächenqualität der beiden Metallspitzen unterscheiden.

2.5.2. Photostrom- und Absorptionsmessungen an $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$

In diesem Kapitel werden die Photostrom- und Absorptionsmessungen an $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ vorgestellt. Die in diesem Kapitel gezeigten Daten sind in [113] veröffentlicht.

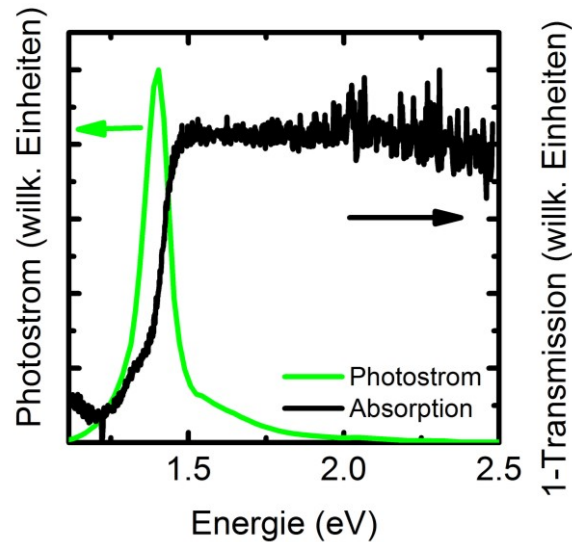


Abbildung 21 Photostrom- (grün) und Absorptionsspektrum (schwarz) von $K_2Hg_2Se_3$. Das Photostromspektrum zeigt einen ausgeprägten Peak bei 1,39 eV. Um Effekte von verschiedenen Partikeldichten im Absorptionsspektrum zu minimieren ist die gezeigte Messung ein Mittelwert aus sechs Messungen an verschiedenen Positionen der Probe.

Die Photoleitfähigkeit von $K_2Hg_2Se_3$ kann durch Beleuchtung des Materials bei Raumtemperatur und anschließende Photostrom-Spektroskopie Messungen bestimmt werden. Das aufgenommene Photostromspektrum ist in

Abbildung 21 gezeigt. Dabei ist die Energie gegen den Photostrom aufgetragen. Es zeigt einen ausgeprägten Peak bei 1,39 eV (892 nm). Das zugehörige Absorptionsspektrum ist ebenfalls in

Abbildung 21 gezeigt. Hier ist die Energie gegen 1-Transmission aufgetragen. Die Absorptionsmessungen der Kristalle erwiesen sich als sehr schwierig, da diese eine sehr hohe Absorption zeigen. Um diesen Effekt zu reduzieren wurde eine Probe vermessen, die vorher fein pulverisiert und anschließend zusammen mit Nujon-Öl zwischen zwei Quarzplättchen gepresst wurde. Die mechanisch stabile Kristallstruktur zeigt durch diese Pulverisierung und die Änderung der Morphologie keine Änderung der Bandlückenenergie. Das pulverisierte Material in Nujon-Öl zeigt bei jeder Messung ähnliche Eigenschaften in der Absorption, die einzelnen Messungen zeigen jedoch auch immer kleine Abweichungen. Diese sind im Bereich niedriger Photonenenergien besonders ausgeprägt. Hier konnten zusätzliche Besonderheiten entdeckt werden, die durch gebundene Zustände oder Defekte erklärt werden können. Um ein repräsentatives Spektrum der Probe zu erhalten, wurden verschiedene Stellen auf der Probe vermessen und das gezeigte Absorptionsspektrum stellt einen Mittelwert aus sechs solcher Messungen dar. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um Effekte die auf die Partikeldichte in dem vermessenen Bereich zurückzuführen sind, zu minimieren. Das Absorptionsspektrum zeigt eine Kante, welche der Bandkantenenergie entspricht bei etwa 1,39 eV (892 nm). Das Absorptionsspektrum zeigt einen Ausläufer zu kleinen Energien hin, welche wie zuvor beschrieben von gebundenen Zuständen oder Defekten hervorgerufen wird. Ausheizen der Probe vor der Messung bei 200°C hat auf das Auftreten dieses Ausläufers keinen Einfluss (siehe Abbildung 22). Um einen Vergleich zwischen ausgeheizten und normalen Proben herzustellen, wurden die Absorptionsmessungen mit verschiedenen Proben durchgeführt (siehe Abbildung 22). Dabei wurden alle Proben wie oben beschrieben hergestellt. Aus einem Teil der Proben wurde direkt nach der Herstellung ein Pulver mit einem Achatmörser hergestellt, um einen hinreichend dünnen Film für die Messungen zu erhalten. Der andere Teil

der Proben wurde bei 200°C für zwei Tage ausgeheizt und dann ebenfalls pulverisiert. In Abbildung 22 ist die Absorption für diese beiden Proben dargestellt. Die Absorptionskante der ausgeheizten Probe scheint etwas „weicher“ zu sein, was auf eine größere Unordnung in der Probe hindeuten könnte.

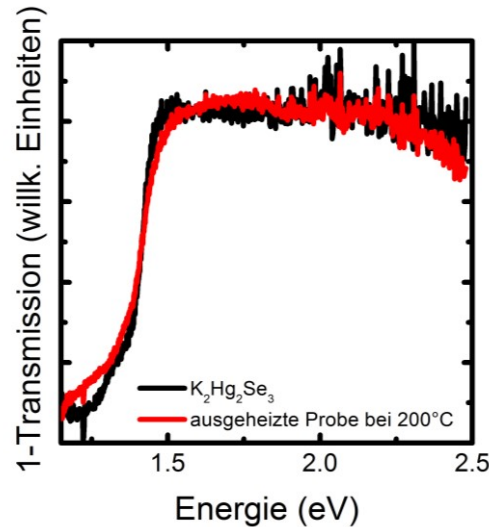


Abbildung 22 Absorptionsspektrum von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ als feines Pulver. Gezeigt ist ein Absorptionsspektrum zum einen für eine Probe, die nicht ausgeheizt wurde (schwarz) und für eine Probe die für zwei Tage bei 200°C ausgeheizt wurde (rot).

Die Tatsache, dass das Photostromspektrum einen ausgeprägten Peak zeigt während die Absorption sehr breit ist und eine Kante zeigt, lässt sich wie folgt erklären: Bei Photonenenergien oberhalb der Bandlücke, also über 1,5 eV, ist die Absorption des Materials sehr hoch. Es werden also die meisten Photonen direkt an der Oberfläche der Probe absorbiert. Die dort angeregten optischen Zustände rekombinieren schnell, da an der Oberfläche der Probe Oberflächenzustände vorhanden sind. Dies führt zu einem kleinen Photostrom [128]. Für Photonen mit einer Energie unterhalb der Bandkante, also unter 1,5 eV, ist die Absorption der Probe niedriger. Dadurch können die Photonen weiter in die Probe eindringen. Dort ist die Lebenszeit der optisch angeregten Zustände länger. Der Photostrom ist somit höher. Für kleine Energien unterhalb von 1,3 eV haben die eingestrahelten Photonen nicht genug Energie, um ein Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anzuheben. Es werden also keine Ladungsträger angeregt und somit kommt auch kein Photostrom zustande.

Zusätzlich wurden Strom-Spannungs-Kurven von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ aufgenommen, um die elektrischen Eigenschaften von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ mit denen von bekannten Halbleitern zu vergleichen. Als ein prominentes Vergleichsmaterial wurde Galliumarsenid (GaAs) gewählt, welches eine direkte Bandlücke besitzt, um den photoinduzierten Strom zu bestimmen. Die Kurven für beide Materialien wurden sowohl im Dunkeln gemessen wie auch unter Beleuchtung mit Weißlicht (siehe Abbildung 23). Dabei zeigte sich ein ähnliches Verhalten für die beiden Materialien auch wenn ein direkter Vergleich der beiden Messungen schwierig ist, da bei der hier gewählten Art die Strom-Spannungs-Kurven zu messen die Kontaktqualität zwischen der Nadel und dem zu untersuchenden Material eine sehr große Rolle spielt. Trotzdem können aus dem quantitativ ähnlichen Verhalten der beiden Materialien die halbleiter-ähnlichen Eigenschaften von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ weiter bestätigt werden.

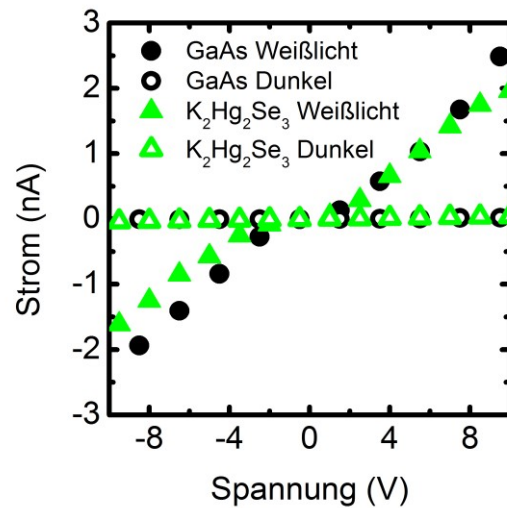


Abbildung 23 Strom-Spannungs-Kurve von $K_2Hg_2Se_3$ (grün) und GaAs (schwarz). Beide Materialien wurden sowohl im Dunkeln vermessen (offene Symbole) wie auch unter der Bestrahlung mit Licht (geschlossene Symbole)

Alle Strom-Spannungs-Kurven zeigen ein klares Schottky-Verhalten für sowohl positive wie auch negative angelegte Spannungen. Das gleiche Verhalten für beide Spannungsrichtungen lässt sich durch die Symmetrie des Systems erklären, mit einem Halbleiter-Metall-Kontakt auf jeder Seite der Probe. Im Dunkeln ist die Leitfähigkeit von $K_2Hg_2Se_3$ klein. Unter Beleuchtung mit Weißlicht ist ein signifikanter Anstieg des Stroms zu erkennen. Dieser Anstieg ist bei kleinen angelegten Spannungen sehr gering, ab einem gewissen Schwellwert steigt der Strom jedoch rasch an. Die kleine Asymmetrie der Kurven für positive und negative angelegte Spannungen ist auf die unterschiedliche Kontaktqualität zwischen der Probe und den Nadeln zurückzuführen. Da die Kontakte Schottky-Kontakte sind, hat eine kleine Änderung der Kontaktqualität bei jedem Übergang eine Änderung des Stroms in Abhängigkeit seiner Richtung zur Folge.

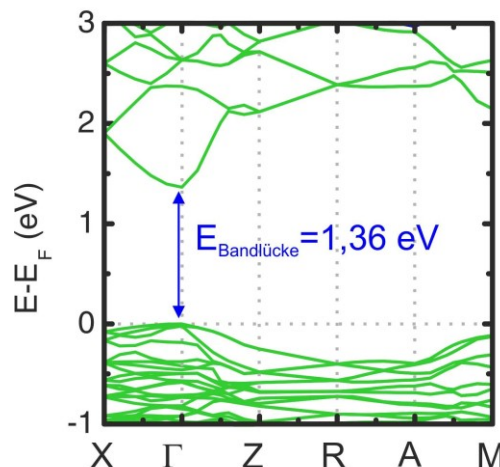


Abbildung 24 Elektronische Bandstruktur von $K_2Hg_2Se_3$. Die Bandstruktur wurde mit DFT Simulationen berechnet und ist im Bereich zwischen -1 eV und +3 eV gezeigt.

In Abbildung 24 ist die elektronische Bandstruktur von $K_2Hg_2Se_3$ gezeigt. Die schwarze Farbe von $K_2Hg_2Se_3$ deutet auf halbleitende Eigenschaften des Materials hin. Die Bandstruktur wurde von Günther Thiele mit

Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Methoden berechnet, die in ein VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) Programm implementiert wurden [141], [142]. Die Kalkulationen zeigen, dass $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ eine direkte Bandlücke von 1,36 eV (908 nm) am Γ -Punkt besitzt. Die berechnete Bandlücke zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten.

2.5.3. Photostrom- und Absorptionsmessungen an $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$

$\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ besitzt dieselbe Kristallstruktur wie $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$, jedoch wurde bei diesem Material Selen durch Tellur ersetzt. Die Anwesenheit von sehr schweren Elementen in einer Verbindung ruft besondere Materialeigenschaften hervor, des Weiteren kann die Funktionalität weiter beeinflusst werden, indem man die Elemente innerhalb einer strukturellen Familie austauscht. Um die Materialeigenschaften von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ zu erweitern, wurde also Selen in der nun untersuchten Verbindung durch das schwerere Homolog Tellur ausgetauscht. So sollte die thermische Leitfähigkeit des Gitters reduziert werden, und die Ladungsträgerdichte durch die Reduzierung der Bandlücke erhöht werden. Die Photostrom- und Absorptionsmessungen wurden auf die gleiche Weise durchgeführt wie an $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$. Auch hier wurde zur Messung der Absorption $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ in einem Mörser pulverisiert und anschließend in einer Suspension mit Nujon-Öl zwischen zwei Glasplättchen vermessen.

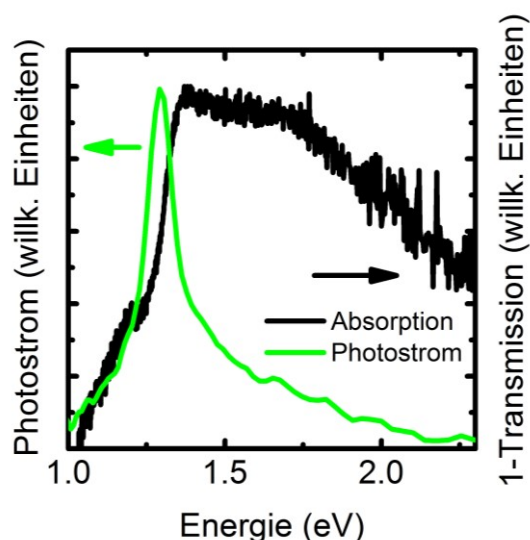


Abbildung 25 Photostrom- (grün) und Absorptionsspektrum (schwarz) von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$. Das Photostromspektrum zeigt einen ausgeprägten Peak bei 1,29 eV. Um Effekte von verschiedenen Partikeldichten im Absorptionsspektrum zu minimieren, ist die gezeigte Messung ein Mittelwert aus sechs Messungen an verschiedenen Positionen der Probe.

Um den Einfluss von Licht auf die Leitfähigkeit von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ zu untersuchen, wurden auch an dieser Probe Photostrom-Messungen durchgeführt. Das Photostromspektrum ist in Abbildung 25 gezeigt. Es zeigt einen ausgeprägten Peak bei 1,29 eV (961 nm). Das dazugehörige Absorptionsspektrum ist ebenfalls in Abbildung 25 gezeigt und gegen 1-Transmission aufgetragen. Es zeigt eine Kante bei 1,29 eV mit einem Ausläufer zu niedrigeren Energien hin. Die Kante kann der Bandlückenenergie zugeordnet werden und der Ausläufer zu niedrigeren Energien lässt sich wie zuvor für $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ durch Defekte oder Unordnung im Kristall erklären. Der Abfall der Absorption zu höheren Energien hin ist wahrscheinlich ein Effekt der hier verwendeten Messgeometrie.

In Abbildung 26 ist ein Vergleich des Photostroms und der Absorption von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ und $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ gezeigt. Es ist sowohl in der Absorption wie auch im Photostrom deutlich zu erkennen, dass die Bandkante von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ zu kleineren Energien hin verschoben ist. Die Anwesenheit des schwereren Elements Tellur verkleinert also wie erwartet die Bandlücke. Die Tatsache, dass der Photostrom nicht, wie vielleicht zunächst angenommen werden könnte, der Absorption folgt, sondern im Gegensatz zur Absorption einen ausgeprägten Peak zeigt während die Absorption sehr breit ist lässt sie, wie bei $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ beschrieben, durch die Eindringtiefe der Photonen erklären. Photonen mit einer Energie größer als die Bandlücke werden durch die hohe Absorption direkt an der Oberfläche der Probe absorbiert und die hier vorhandenen Oberflächenzustände besitzen eine kürzere Lebenszeit als die Festkörperzustände. Dies führt zu einer schnellen Rekombination der Ladungsträger, die somit nicht zum Photostrom beitragen können. Erst Photonen mit einer Energie ähnlich der Bandlücke können durch die niedrigere Absorption in den Festkörper eindringen und die hier erzeugten Ladungsträger, die nicht mehr von Oberflächenzuständen gestört werden, tragen zum Photostrom bei.

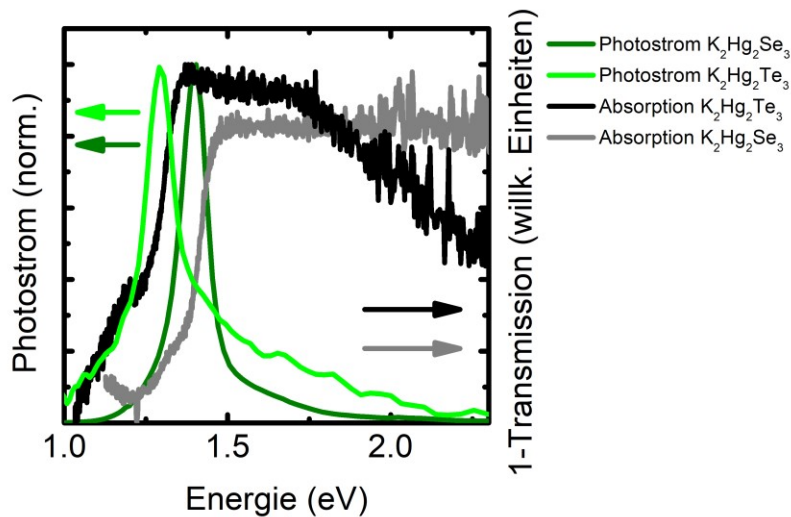


Abbildung 26 Vergleich des Photostroms (hellgrün) und der Absorption (schwarz) von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ mit dem Photostrom (dunkelgrün) und der Absorption (grau) von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$.

Weiterhin wurden Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ aufgenommen. Diese sind, zusammen mit den im vorherigen Kapitel gezeigten Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$, in Abbildung 27 dargestellt. Dabei ist $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ in schwarz und $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ in grün gezeigt. Offene Symbole stellen Messpunkte im Dunkeln dar und geschlossene Symbole sind Messpunkte die bei der Beleuchtung mit Weißlicht aufgenommen wurden. Auch hier zeigt sich der Einfluss des schwereren Elements Tellur auf die Leitfähigkeit. Bei der Messung wurde festgestellt, dass der Dunkelstrom von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ mit etwa 100 nA um sehr viel höher ist bei einer angelegten Spannung von 10 V als der Dunkelstrom von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$. Die Beleuchtung mit Weißlicht erhöht für beide Materialien den Stromfluss. Dabei zeigt $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ einen Strom von 2 nA bei 10 V angelegter Spannung und $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ zeigt einen Strom von 200 nA.

Auch hier zeigen die Kurven für beide Materialien ein klares Schottky-Verhalten für sowohl positive als auch negative angelegte Spannungen. Die Asymmetrie in den Kurven kann wie im vorherigen Kapitel beschrieben

durch die verschiedenen Qualitäten der Kontakte erklärt werden. Eine kleine Änderung der Kontaktqualität führt erneut aufgrund des Schottky-Verhaltens der Kontakte zu einer relativ großen Änderung im Strom.

Im Vergleich zu $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ führt die Verwendung des schwereren Elements Tellur zu einer Verkleinerung der Bandlücke und erhöht sowohl den Dunkelstrom, wie auch den Photostrom von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$.

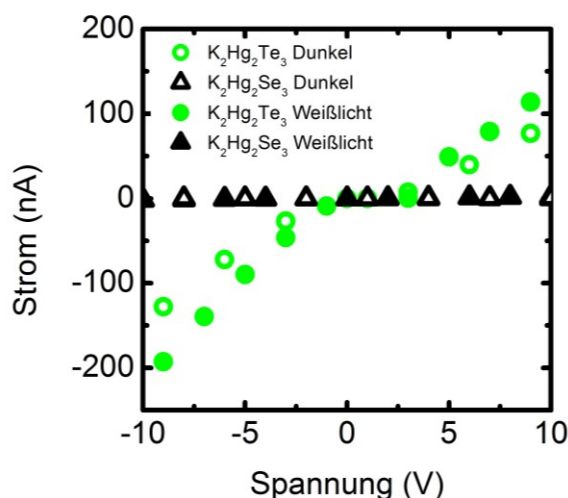


Abbildung 27 Strom-Spannungs-Kurve von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ (schwarz) und $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ (grün). Beide Materialien wurden sowohl im Dunkeln (offene Symbole) wie auch unter der Bestrahlung mit Licht (geschlossene Symbole) vermessen. Die Daten für $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ sind ebenfalls in Abbildung 23 dargestellt und hier nur zum Vergleich gezeigt.

2.5.4. Photostrom- und Photolumineszenz-Messungen an einem auf Porphyrinderivaten basierenden organisch-anorganischen Hybridmaterial

In diesem Kapitel werden die Photostrom- und Absorptionsmessungen sowie Photolumineszenz-Messungen an $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ vorgestellt. Die in diesem Kapitel gezeigten Daten sind in [114] veröffentlicht.

Die im Folgenden gezeigten Absorptionsmessungen wurden von Bettina Wagner durchgeführt. Anstelle des zuvor vorgestellten Messaufbaus wurde hier ein Varian Cary 5000 UV/vis/NIR Spektrometer verwendet, welches Messungen in Reflexionsgeometrie ermöglichte. Die Messungen wurden in einem spektralen Bereich von 400-800 nm aufgenommen. Für eine bessere Darstellbarkeit der Daten wurden die aufgenommenen Werte von % Reflexion in Absorption umgerechnet. Dazu wurde folgende Gleichung verwendet [143].

$$A = \log\left(\frac{1}{R}\right) \quad 79$$

Die optischen Eigenschaften einer Hybridverbindung werden typischerweise entweder von einer der beteiligten Komponenten oder von einer Interaktion der beiden Komponenten bestimmt. Die photophysikalischen Eigenschaften von $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ wurden von Vogler et al in [144] untersucht. In ihrer Veröffentlichung berichteten sie von Absorptionsbanden bei 333 und 231 nm, welche im ultravioletten Bereich liegen. Diese Absorptionsbanden passen gut zu der farblosen Erscheinung von $[\text{BiCl}_6]^{3-}$. Eine weitere Absorptionsbande wurde von den Autoren bei 475 nm gefunden.

Eine detaillierte Studie der optischen Absorptions- und Emissionseigenschaften von $[H_6TPyP]^{6+}$ Kationen in Lösung wurde in [109] durchgeführt. Dort wurde ein deutlicher Effekt des Gegenions auf die optischen Eigenschaften sowie das Aggregationsverhalten der Derivate gefunden. Im Gegensatz zu den Absorptionseigenschaften blieb die Emission durch Änderung des Gegenions fast unverändert. Die Emission änderte sich sogar dann fast nicht, wenn man die freie Base Phorphyrin mit vollständig mit Trifluoressigsäure protonierten TPyP vergleicht. Vollständig mit Trifluoressigsäure protoniertes TPyP zeigt Absorptionsbanden bei 665 nm und 707 nm.

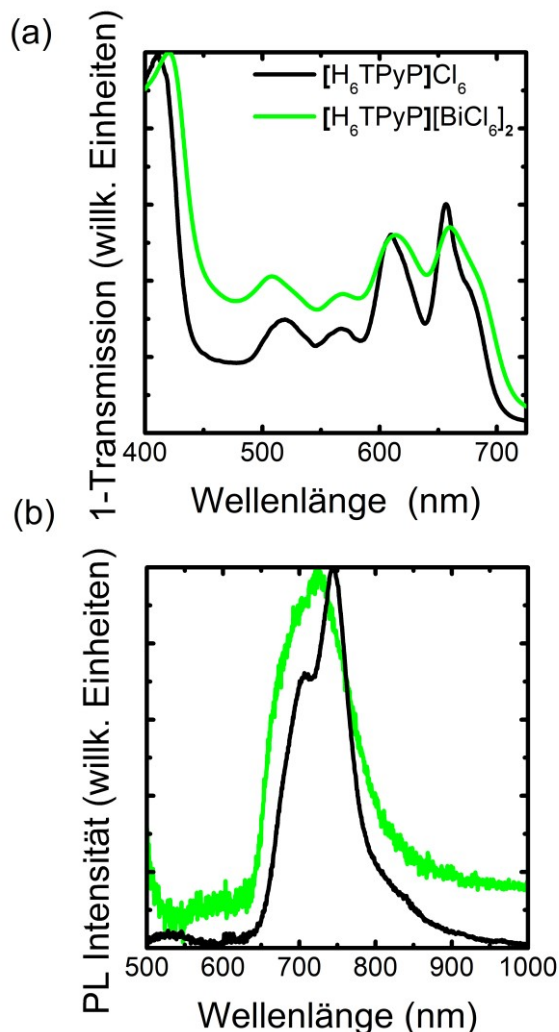


Abbildung 28 (a) UV-vis Spektrum für fein pulverisiertes $[H_6TPyP]Cl_6$ (schwarz) und $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ (grün) in Reflexion aufgenommen. (b) Photolumineszenzspektrum von $[H_6TPyP]Cl_6$ (schwarz) und $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ (grün).

Abbildung 28 (a) zeigt das Absorptionsspektrum von fein pulverisiertem $[H_6TPyP]Cl_6$ und $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$, welches in Reflexion aufgenommen wurde. Beide Verbindungen zeigen ein ähnliches Absorptionsspektrum sowohl in ihrer Intensität wie auch in der energetischen Position der Peaks. Eine Rotverschiebung von 10 nm kann für $[H_6TPyP]Cl_6$ im Gegensatz zu $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ festgestellt werden. Die beobachteten Absorptionsbanden passen gut zu den in [109] gezeigten Ergebnissen, auch wenn es schwierig ist, einen direkten Vergleich von Messungen in Lösung und in einem festen Zustand zu ziehen. Insgesamt deuten die

Absorptionsmessungen darauf hin, dass die Absorptionseigenschaften von $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ hauptsächlich von dem Porphyrin-Derivat bestimmt werden und die $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ Anionen nur als Vorlage für die Umordnung der Kationenanordnung dienen und somit nur indirekt das Absorptionsspektrum des Materials beeinflussen.

Abbildung 28 (b) zeigt Photolumineszenzspektren von $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ und $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$. Zur Anregung der Proben wurde für diese Messungen ein Laser mit einer Wellenlänge 445 nm im Dauerstrichbetrieb verwendet mit einer maximalen Ausgangsleistung von 27 mW. Beide Materialien zeigen eine breite Emission im Bereich zwischen 650 und 850 nm. Die Photolumineszenz scheint sich aus zwei breiten Peaks bei 700 nm und 760 nm zusammzusetzen. Dies deutet darauf hin, dass die Emissionseigenschaften von $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ ebenfalls durch das Kation bestimmt werden. Verglichen mit den Ergebnissen aus [109] für nicht-aggregierte $[\text{H}_6\text{TPyP}]^{6+}$ Kationen in Lösung zeigt sich eine Rotverschiebung und eine Verbreiterung der Emissionsbanden. Die Verbreiterung und Rotverschiebung resultieren darin, dass in den hier gezeigten Messungen die zwei Emissionsbanden nur schwer voneinander getrennt werden können. Dies ist wahrscheinlich auf den Übergang von größtenteils isolierten $[\text{H}_6\text{TPyP}]^{6+}$ Kationen in Lösung zu aggregierten in $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ und $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ zurückzuführen.

Abbildung 29 zeigt zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen von $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ und $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$. In (a) und (b) sind zweidimensionale Falschfarben-Darstellungen der PL Emission von $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ und $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ gezeigt, bei denen auf der x-Achse die Wellenlänge, auf der y-Achse die Zeit und auf der z-Achse die Intensität dargestellt sind. In (c) und (d) sind Transienten von $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ und $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ für Anregungsleistungen von 0,2 und 0,5 mW dargestellt, was einer mittleren Flussdichte von 0,11 und 0,27 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ entspricht. Diese Transienten wurden aus den Falschfarbendarstellungen gewonnen, indem über alle Wellenlängen integriert wurde.

Für die Detektion der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen wurde die in Kapitel 3.3.1 beschriebene Streak-Kamera verwendet. Für die Anregung wurde eine gepulster Titan:Saphir (Ti:Sa) Laser benutzt, der bei einer Wellenlänge von 890 nm betrieben wurde. Um die gewünschte Anregewellenlänge von 445 nm zu erhalten, wurde das Licht des Ti:Sa-Lasers mit einem Tripler frequenzverdoppelt. Näheres zum Tripler und der Funktionsweise des Ti:Sa-Lasers findet sich in Kapitel 3.3.1.

Aus Abbildung 29 (a) und (b) lässt sich erkennen, dass die Photolumineszenz von $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ schwächer ausfällt als die von $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$. Außerdem wurde gefunden, dass $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ mit steigender Laser-Leistung schneller degradiert als $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$. Die Transienten der beiden Verbindungen (Abbildung 29 (c) und (d)) zeigen, dass die strahlende Lebensdauer der beiden Verbindungen ein unterschiedliches Verhalten zeigt. Für beide Verbindungen ist die Abklingzeit von zwei Zerfallskanälen beherrscht. Dabei ist einer der Zerfallskanäle sehr schnell, während der andere signifikant langsamer ist. Für $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ beträgt die Abklingzeit etwa 75 ps während sie für $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ etwa 400 ps beträgt. Die Abklingzeiten wurden durch eine exponentielle Anpassung der Daten mit einer Funktion der Form $y = Ae^{-\frac{t}{\tau}}$ in einem Zeitbereich zwischen 30 ps < t < 1 ns bestimmt. Dieser Zeitbereich gehört zu Abklingzeiten, die mit dem vorhandenen Messaufbau zuverlässig bestimmt werden können. Es ist jedoch nicht möglich, Zerfallszeiten, die kürzer als die zeitliche Auflösung des Messaufbaus sind, zu bestimmen.

Beobachtungen wie die schwächere Lumineszenz wie auch die schnellere Degradierung und das unterschiedliche Abklingverhalten von $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ können typischerweise auf Energiedifferenzen der

tiefliegenden Anion-Porphyrin „Charge-Transfer“-Zustände oder effizientere Übergänge innerhalb des Systems in Triplet-Zustände durch schwere Atome zurückgeführt werden.

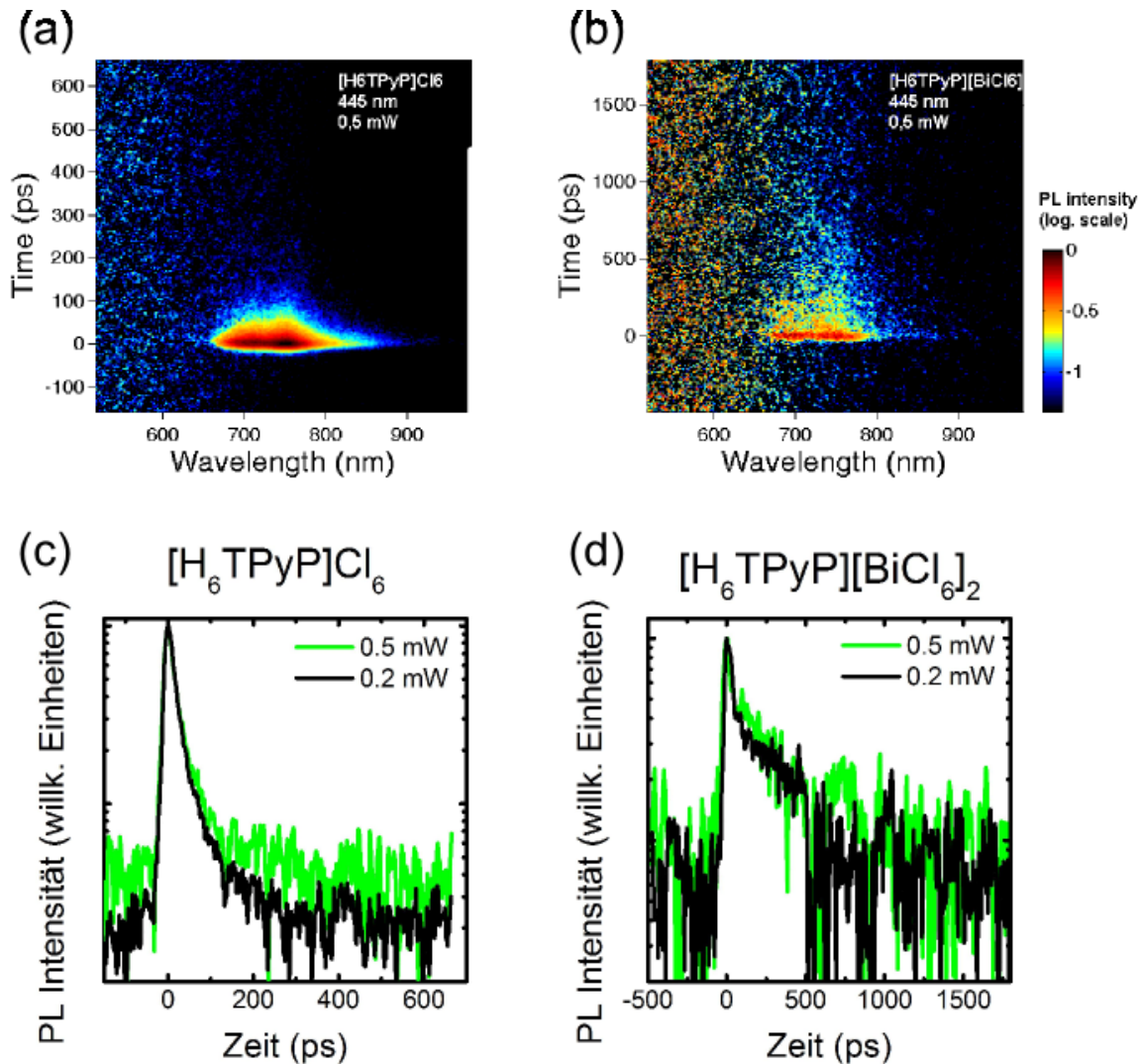


Abbildung 29 (a) Zeitaufgelöstes Falschfarbenbild von $[H_6TPyP]Cl_6$. (b) Zeitaufgelöstes Falschfarbenbild von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$. (c) Transiente von $[H_6TPyP]Cl_6$. (d) Transiente von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$.

Porphyrine zeigen sehr interessante elektrische Eigenschaften, wie zum Beispiel eindimensionale metallähnliche Leitfähigkeit [145] wie auch halbleitende Eigenschaften oder Photoleitfähigkeit [77]. Häufig sind diese Eigenschaften kritisch von einigen Parametern abhängig wie zum Beispiel der Belichtungszeit oder der Anwesenheit von Sauerstoff oder anderen Gasen wie zum Beispiel I_2 [146], [147], [148]. Die Gruppe von Fukuzumi hat gezeigt, dass Porphyrinderivate, die mit Akzeptormolekülen kristallisiert sind, Photoleitfähigkeit zeigen [104]. Da Chlorbismutat-Anionen Elektronen an einen Akzeptor wie zum Beispiel Methylviologen in einem photoaktivierten Prozess abgeben können [149], [150], wurden im Rahmen dieser Arbeit die Photoleitfähigkeit und Strom-Spannungs-Kurven von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ vermessen.

Die vermessene Strom-Spannungs-Kurve von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ ist in Abbildung 30 gezeigt. Die Kurve zeigt ein klares Schottky-Verhalten für sowohl positive wie auch negative angelegte Spannungen. $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$

zeigt eine gute Leitfähigkeit, die zwischen der Leitfähigkeit eines Isolators und eines Leiter liegt. Die kleine Asymmetrie für negative und positive Spannungen in der gezeigten Strom-Spannungs-Kurve kann, wie oben beschrieben, auf die Qualität der Kontakte zurückgeführt werden.

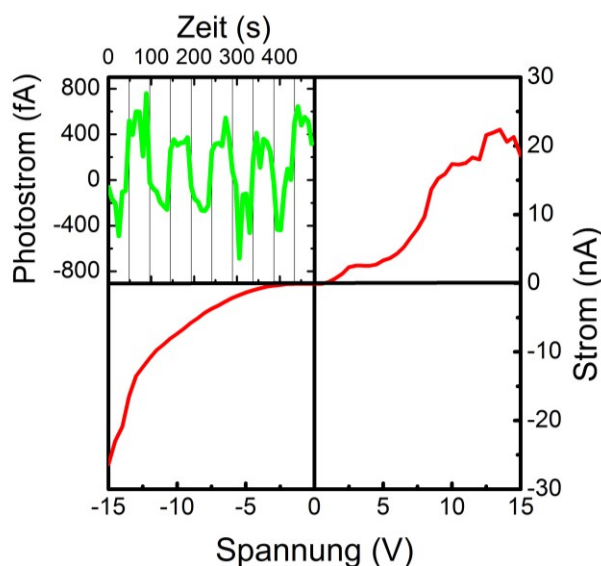


Abbildung 30 Strom-Spannungs-Charakteristik von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$. Einsatz: Zeitspur der Photostromantwort von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ während einer periodischen Beleuchtung mit einer Wolfram-Lampe.

Als Einsatz von Abbildung 30 ist eine Photostrom-Messung gezeigt, bei der der Photostrom mit dem kompletten Wellenlängen-Spektrum einer Wolfram-Lampe über die Zeit aufgenommen wurde, während die Lampe in einem Zeitbereich von einigen zehn Sekunden an und aus geschaltet wurde. Der Photostrom von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ ist sehr schwach, weswegen es nicht möglich war, die Messung spektral aufgelöst durchzuführen und deswegen eine Zeitspur als Demonstration für den Photostrom gewählt wurde. Eine weitere Schwierigkeit der Messung war der sehr hohe Dunkelstrom der Probe. Durch die Lock-In-Technik wird am Ende der Messung zwar nur die Änderung des Stroms durch Licht ausgegeben, an dem vorgeschalteten Stromverstärker kommt jedoch der Gesamtstrom (also Dunkelstrom + Photostrom) an. Dies führt dazu, dass das Stromverstärker leicht an die Grenze seines maximal zulässigen Stroms gelangt. Bei der Messung der Zeitspur wurde ein reproduzierbares Verhalten über eine Zeit von 400 s aufgenommen. Der Photostrom von $[H_6TPyP][BiCl_6]_2$ liegt im Bereich von 600 fA. Im Vergleich zum Photostrom ist der Dunkelstrom der Probe mit 15 nA bei 10 V angelegter Spannung sehr hoch.

Zusammengefasst wurde eine ähnlich Leitfähigkeit wie für das Donator-Akzeptor System PNC-TTF von Fukuzumis Gruppe festgestellt. Diese Leitfähigkeit änderte sich jedoch nur sehr wenig durch Beleuchtung.

2.6 Zusammenfassung der Photostrom-Spektroskopie

In diesem Kapitel wurde ein neu etablierter Photostrom-Messplatz vorgestellt. Dieser Messplatz lässt sich mit verschiedenen Weißlichtquellen betreiben, so dass Anregungswellenlängen im Bereich zwischen 300 nm und 1750 nm gewählt werden können. Des Weiteren können Messungen mit angelegten Spannungen zwischen +10 V und -10V durchgeführt werden. Es ist sowohl möglich, spektral aufgelöste Messungen durchzuführen, wie auch Zeitspuren aufzunehmen. Mit dem Messplatz können Ströme von minimal einigen 100 fA detektiert werden und Messungen können unter Stickstoff-Atmosphäre also unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit durchgeführt werden. Zusätzlich zu Photostrom-Messungen können durch die Änderung der Detektionstechnik mit dem vorgestellten Messplatz auch Strom-Spannungs-Kurven bestimmt werden.

Es wurden Messungen an vier verschiedenen Verbindungen vorgestellt. Drei dieser vier Verbindungen gehören zur Gruppe der Chalkogenide und eine Verbindung zur Gruppe der Porphyrine.

Bei der Messung an verschiedenen Selenidostannaten in ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Dimension wurde gezeigt, dass alle Proben einen Photostrom in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes zeigen. Die spektral aufgelösten Messergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in [112] gezeigten Absorptionsmessungen. Die 1D Proben zeigen einen ausgeprägten Photostrom unterhalb ihrer Haupt-Absorptionskante, welcher einen Hinweis auf optisch aktive leitungsfähige Zustände unterhalb der Bandkante liefert. Diese Zustände sind in den 2D-1 und 3D-2 Verbindung nicht vorhanden, so dass auch keine Photoleitfähigkeit unterhalb der Bandkante festgestellt werden konnte. Alle Proben zeigen in ihren Strom-Spannungs-Kurven ein klares Schottky-Verhalten mit Grenzspannungen von unter 10 V.

Die Messung an $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ zeigte, dass $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ die Eigenschaften eines Salzes mit denen eines Halbleiters kombiniert. Es zeigt einen ausgeprägten Photostrom im Bereich von 3 nA bei 10 V angelegter Spannung und einen Dunkelstrom im Bereich von 0,1 nA bei 10 V angelegter Spannung. Die Photostrom- und Absorptionsmessungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der mit DFT Methoden berechneten Bandlücke von 1,36 eV.

Durch das Ersetzen von Selen mit Tellur in $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ wurde die dritte untersuchte Verbindung gewonnen. Diese Probe sollte eine bessere elektrische Leitfähigkeit als $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ besitzen. Diese Vorhersage bestätigte sich beim Vermessen der Strom-Spannungs-Kurven. $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ zeigt im Gegensatz zu $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ einen sowohl höheren Dunkelstrom im Bereich von 100 nA wie auch einen höheren Photostrom im Bereich von 200 nA bei 10 V angelegter Spannung. $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ zeigt wie auch $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ einen ausgeprägten Photostrom, jedoch ist die Bandlücke von $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Te}_3$ im Gegensatz zu $\text{K}_2\text{Hg}_2\text{Se}_3$ etwas kleiner.

Als letzte Verbindung wurde $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ untersucht. Für diese Probe wurden zuerst Absorptions- und Photolumineszenz-Messungen im Vergleich zu $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$ durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die optischen Eigenschaften von $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ hauptsächlich dem Porphyrinderivat zugeschrieben werden können. Die $[\text{BiCl}_6]^{3-}$ Anionen sorgen lediglich dafür, dass es mehr Pfade für die nichtstrahlende Rekombination gibt im Vergleich mit dem einfachen hydrochlorid Salz $[\text{H}_6\text{TPyP}]\text{Cl}_6$. Bei der Messung der Strom-Spannungs-Kurve zeigte $[\text{H}_6\text{TPyP}][\text{BiCl}_6]_2$ einen relativ hohen Dunkelstrom im Bereich von 20 nA bei 15 V angelegter Spannung. Dieser Strom entspricht dem Photostrom von photoleitenden

Porphyrinderivaten. Im Vergleich zu dem Dunkelstrom erwies sich der Photostrom als sehr klein. Er nahm bei 10 V angelegter Spannung und Beleuchtung mit dem kompletten Weißlichtspektrum lediglich Werte im Bereich von 600 fA an.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass mit dem Photostrom-Messaufbau sehr kleine Ströme gemessen werden können. Er ist in einem breiten spektralen Bereich einsetzbar und mit ihm können relativ einfach kleine Kristalle oder Pulver vermessen werden. Die mit dem Photostrom-Aufbau gewonnenen Informationen sind komplementär zur Photolumineszenz- und Absorptionsmessungen und liefern daher wichtige Erkenntnisse zu fundamentalen Prozessen. Es ergibt sich eine Vielzahl an weiteren Möglichkeiten zur Untersuchung von neuartigen Materialsystemen

3 Einfluss des Substrats auf die optischen Eigenschaften von WSe₂ Monolagen

In diesem Kapitel wird der Einfluss des verwendeten Substrats auf die optischen Eigenschaften von WSe₂ Monolagen untersucht. Dabei werden zunächst einige Grundbegriffe und der theoretische Hintergrund von Monolagen auf verschiedenen Substraten erläutert. Anschließend werden der experimentelle Aufbau, an dem die μ PL Messungen durchgeführt wurden, kurz erklärt und die verwendeten Proben vorgestellt. Im Anschluss daran werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. Die in diesem Kapitel gezeigten experimentellen Ergebnisse sind in Zusammenarbeit mit Maximilian Schneider entstanden, dem ich an dieser Stelle danken möchte. Viele in diesem Kapitel gezeigte Daten sind in [151] veröffentlicht.

3.1 Einleitung

Materialien, wie zum Beispiel Molybdändisulfid (MoS₂), Molybdändiselenid (MoSe₂), Wolframdisulfid (WS₂) und Wolframdiselenid (WSe₂) gehören zur Familie der Übergangsmetall-Dichalkogenide (TMDs, engl.: „transition-metal dichalcogenides“). Die Materialklasse der TMDs ist keine Neuheit. TMDs sind in der Tat sogar recht alt, die älteste bekannte Probe aus MoS₂ ist über 2,9 Millionen Jahre alt [35]. Sie weisen eine sehr einfache Struktur auf und decken ein weites Spektrum an Eigenschaften ab, welches von Isolatoren über Halbleiter bis hin zu Leitern reicht. Der Unterschied in den Eigenschaften von TMDs ist eine Konsequenz des Grades mit dem das nicht-gebundene d-Orbital mit Elektronen gefüllt ist.

In letzter Zeit ist das Interesse an TMDs stark angestiegen, da sie als Monolagen, auch 2D Materialien genannt, außerordentliche optische und elektronische Eigenschaften besitzen. Als eine halbleitende Alternative zu Graphen, zeigen TMDs vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten in der Photonik [36] [37], der Optoelektronik [38], [39], der „Valleytronic“ [40], bei Feldeffekt-Transistoren [41], Gas-Sensoren [42], mechanischen Resonatoren [43], [44] und Energiespeichergeräten [45].

Die Bandstruktur von TMDs ändert sich drastisch, wenn man von einem Festkörper zu einer Monolage übergeht. Als Festkörper besitzen TMDs eine indirekte Bandlücke, während TMD Monolage in der Regel eine direkte Bandlücke aufweisen [45]. Hier zeigt sich die wichtige Rolle der Bindung zwischen den einzelnen Lagen [45]. Des Weiteren sind die elektrischen Eigenschaften von TMD Monolagen sehr sensitiv auf Änderungen in Temperatur, Druck und Verspannung. Für die atomar dünnen Schichten spielt zudem die Oberflächenchemie als auch die dielektrische Umgebung eine besondere Rolle.

Im Jahre 1970 haben Consadori und Frindt erstmals Bilagen aus WSe₂ durch mechanisches Exfolieren hergestellt [46]. Heutzutage ist die sogenannte „scotch tape“-Methode die am häufigsten verwendete Methode, um Monolagen von WSe₂ aus dem 3D Festkörper zu gewinnen [47], [48], [49], [50], [51]. Bei der „scotch tape“-Methode werden Schichten vom Festkörper mit einem Klebebandstreifen heruntergezogen. Auf diese Schicht bringt man erneut einen Klebestreifen auf und löst eine weitere, diesmal dünnere Schicht ab. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis man Monolagen, also Schichten, die einer Dicke von einem Atom entsprechen, erhält. WSe₂ Monolagen können aber auch durch chemische Exfolierung [52], [53], [54], chemische Dampfabcheidung (CVD) [55], [56], [57], [58], [59], metall-organische chemische Dampfabcheidung (MOCVD) [60], hydrothermische Exfolierung [61], flüssige Exfolierung [62], [63], [64] und physikalische Dampfabcheidung [65], [66] hergestellt werden. Da der Großteil dieser Fabrikationstechniken jedoch keine perfekten Monolagen liefert, hat sich der Fokus der heutigen Forschung auf die Produktion von Monolagen mit einer möglichst hohen Qualität gelegt [51], [67], [68].

Die Qualität der Monolagen lässt sich durch genaue Untersuchungen der Emissionseigenschaften überprüfen. Die Emissionseigenschaften von WSe₂ wurden bereits mit Reflexionskontrastmessungen [152], [153], [154], transients Absorption [153], zeitintegrierter Photolumineszenz (PL) [155], [156] und zeitaufgelöster Photolumineszenz (TRPL, engl.: „time-resolved photoluminescence“) [157], [158] untersucht. In früheren Studien wurden WSe₂ Monolagen auf SiO₂/Si [159], [160], Saphir [161], [162], Graphen [163] und Quarzglas [152], [164] untersucht. Des Weiteren wurden WSe₂ Monolagen untersucht, die zwischen zwei Schichten aus hexagonalem Bornitrid (hBN) eingespannt werden [165]. Aus der Literatur über WSe₂ und seinen Eigenschaften basierend, wurden WSe₂ Monolagen als idealer Kandidat identifiziert, um den Einfluss des Substratmaterials auf die exzitonen Zustände in TMD Monolagen zu untersuchen.

Zudem zeigt WSe₂ eine ausgeprägte Photolumineszenz bei Raumtemperatur und die Emissionsenergie bei tiefen Temperaturen liegt in einem für die vorhandenen Detektionstechniken passenden Bereich. Durch frühere Studien wurde die Existenz von Exzitonen und Trionen [152], [156], [166] in WSe₂ gezeigt. Des Weiteren wurden Biexzitonen [167] und sogar dunkle Exzitonen [168] nachgewiesen.

Die Rolle der dielektrischen Umgebung und der Oberflächeneigenschaften auf Exzitonen sollen hier näher untersucht werden. Erste Studien in diesem Bereich zeigen eine Verschiebung der Resonanzen durch die Oberflächenqualität [169], Verspannungen und Tensionen [156], [170] [171] und Feuchtigkeit [172]. Andere Autoren haben gezeigt, dass die Exziton-Resonanz sich energetisch nicht ändert, sogar wenn die dielektrische Umgebung geändert wird [173]. Dieses Ergebnis wird durch eine erwartete Änderung der Bindungsenergie erklärt, welche durch eine gleichzeitige Bandkanten-Renormalisierung [174], die in WSe₂ stattfinden kann [68], [175], kompensiert wird.

3.2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Hintergründe von Monolagenmaterialien besprochen werden. Dabei wird zuerst kurz auf die Chemie von TMDs eingegangen. Anschließend werden die Struktur und die physikalisch-chemischen Eigenschaften von TMD-Monolagen diskutiert. Danach wird die elektronische Bandstruktur von diesen halbleitenden 2D Materialien genauer betrachtet. Im Anschluss daran soll die Lumineszenz von TMD-Monolagen kurz diskutiert werden. Im darauf folgenden Kapitel soll das Auftreten von Exzitonen in solchen Monolagen besprochen werden. Abschließend wird die Spin-Tal Kopplung in 2D TMDs vorgestellt und ihre Effekte diskutiert.

3.2.1. Die Chemie von Chalkogeniden und Übergangsmetallen

Die zwei fehlenden Elektronen, die Chalkogen-Atome benötigen um Edelgaszustand zu erreichen, und die Gegenwart von d-Orbitalen in Übergangsmetallen bestimmen die weitreichende Chemie der daraus entstehenden Verbindungen (Übergangsmetall-Dichalkogenide). In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Aspekte gegeben werden, die gebraucht werden, um die Chemie dieser Materialien zu verstehen.

3.2.1.1. Chemie von Chalkogeniden

Chalkogene sind Elemente, die alle in der VI. Hauptgruppe (nach IUPAC: Gruppe 16) des Periodensystems zu finden sind. In dieser Gruppe sind Sauerstoff, Selen, Schwefel, Tellur, Polonium und Livermorium enthalten. Chalkogene reagieren mit Metallen zu Metallchalkogeniden. Diese liegen als Oxide, Sulfide, Telluride vor. Mit Wasserstoff können sie die jeweiligen Säuren der allgemeinen Summenformel H₂X bilden [176]. Sie werden in diesem Kapitel jedoch nicht diskutiert.

Die Wortherkunft wurde in [177] und [178] untersucht. Nachfolgend wird eine Erklärung geliefert, die sich an [177] orientiert. Nach [177] untersuchten Wilhelm Blitz aus dem Institut der anorganischen Chemie der Universität Hannover und seine Kollegen um 1930 den Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften eines Elements und seiner Position im Periodensystem. Dabei zeigte sich, dass es nützlich ist, sich auf einzelne Gruppen im Periodensystem zu beziehen, indem man ihnen Namen zuordnet. Die Gruppe der Elemente Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur besaß zu diesem Zeitpunkt noch keinen Namen. In 1932 schlug einer der Mitarbeiter von W. Blitz vor, diese Elementegruppe als Chalkogene zu bezeichnen und ihre Verbindungen als Chalkogenide. Chalkogene werden auch Erzbildner genannt [176].

Die Elektronenkonfiguration von Chalkogenen in ihrer höchsten Schale ist ns^2p^4 oder $ns^2p_x^1p_y^1p_z^2$. Anhand der allgemeinen Elektronenkonfiguration der Chalkogene ist ableitbar, dass zwei Elektronen in dem s-Orbital lokalisiert sind und zwei der drei p-Orbitale ungepaarte Elektronen besitzen, während das dritte p-Orbital von einem Elektronenpaar (mit entgegengesetztem Spin) besetzt ist. Die Besetzung der p-Orbitale entspricht auch im Falle der Chalkogene der Hund'schen Regel. Das letzte wird normalerweise als freies Elektronenpaar (LP, engl.: lone-pair electron) bezeichnet und trägt normalerweise nicht zur Bildung von kovalenten Bindungen bei. Die s-Elektronen sind ebenfalls in den meisten Fällen chemisch inaktiv. Diese Elektronenkonfiguration ist die Quelle der enormen Vielfalt an Strukturen, in denen Chalkogenide vorliegen können.

Wenn Chalkogen-Atome in einer chemischen Bindung involviert sind, ändert sich die atomare Elektronenkonfiguration abhängig von der chemischen Spezies, die an der Verbindung beteiligt ist. Im

idealen Fall bildet jedes Chalkogen-Atom zwei kovalente Bindungen mit seinem Nachbarn aus. Dies ist zum Beispiel der Fall bei elementarem Schwefel, welches typischerweise Ringe bildet, Selen, welches Ringe oder Ketten bildet, oder Tellur, welches Ketten bildet. In jedem dieser Fälle sind nur die beiden ungepaarten Elektronen in den p-Orbitalen an der kovalenten Bindung beteiligt, während die beiden Elektronen im s-Orbital und das freie Elektronenpaar in dem p-Orbital sich nicht an der Bindung beteiligen. p-Orbitale sind hantelförmig und liegen in x-, y- und z-Richtung vor. Das freie Elektronenpaar besetzt ein Orbital, welches senkrecht zu der Ebene steht, die durch das p_x - und p_y -Orbital gebildet werden. Je nach Dihedralwinkel können Selen (Se)-Atome entweder Se_N -Ketten formen oder als Ringe aus acht Atomen vorliegen. Die Bindungen innerhalb der Ketten oder Ringe sind kovalent, während die Bindungen zwischen den Ketten oder Ringen allgemein als Van-der-Waals-Bindung angesehen wird. Es soll angemerkt werden, dass die intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Se-Ketten oder Ringen zwar viel schwächer ist, sie aber trotzdem diejenige ist, die zu der langreichweitigen Ordnung in Se-Kristallen führt.

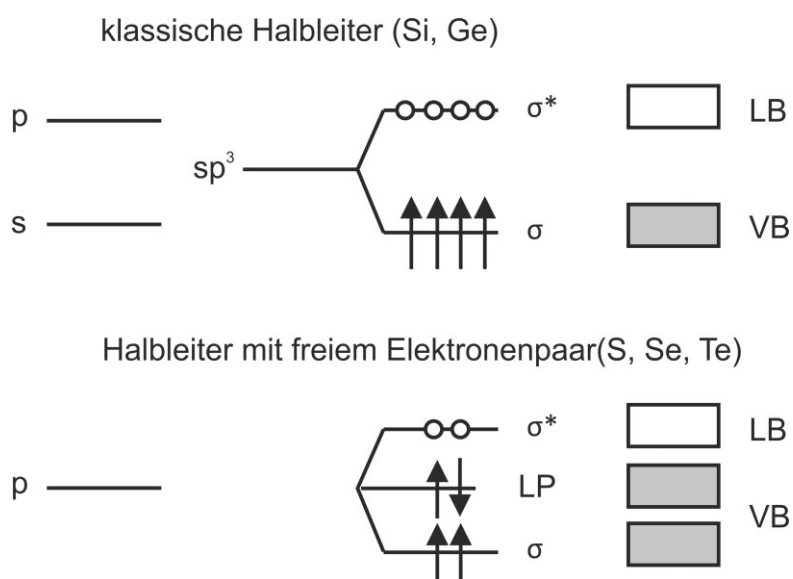


Abbildung 31 Bindungen in einem Halbleiter (oben) und einem Halbleiter mit freiem Elektronenpaar (unten) gemäß Ref. [179]

Kastner [179] beschrieb als erster die wichtige Rolle der freien Elektronenpaare in der Chemie der Chalkogenide. In Halbleitern wie Silizium oder Germanium spalten die hybridisierten sp^3 -Orbitale in einen bindenden (σ) und einen antibindenden (σ^*) molekularen Zustand auf, welcher anschließend das Valenz- und das Leitungsband bildet (siehe Abbildung 31). Im Gegensatz dazu liegt in Chalkogeniden (Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te)) das s-Orbital energetisch weit unterhalb der p-Zustände und muss somit bei der Molekülbildung nicht berücksichtigt werden. Da nur zwei der drei p-Orbitale für eine Bindung genutzt werden können, liegen Chalkogeniden normalerweise in zweifacher Koordination mit einem antibindenden Elektronenpaar vor. Im Festkörper bildet dieses freie Elektronenpaar ein LP-Band nahe der Energie des p-Zustandes. Die bindenden (σ) und antibindenden (σ^*) Bänder spalten symmetrisch auf. Sowohl das σ -Band als auch das LP-Band sind besetzt. Als Resultat befindet sich das bindende Band nicht mehr länger direkt über dem Valenzband, sondern das LP-Band liegt zwischen diesen beiden Bändern (siehe Abbildung 31). Um diese besondere Situation zu beschreiben, schlug Kastner vor, in Bezug auf Chalkogenide von LP-Halbleitern zu sprechen.

Chalkogenide können eine Vielzahl von möglichen Bindungs-Konfigurationen eingehen. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf die Bindung in TMDs eingegangen werden. Übergangsmetall-Dichalkogeniden besitzen die Form MX₂, wobei M für ein Übergangsmetall und X für ein Chalkogenid steht. In Übergangsmetall-Komplexen wird die Bindung häufig zwischen leeren Orbitalen und freien Elektronenpaaren aus den Liganden gebildet. In TMDs stellt das Übergangsmetall-Atom vier Elektronen zur Verfügung, um den bindenden Zustand zu füllen. Dem Übergangsmetall und dem Chalkogenid können jeweils eine formale Ladung von +4 bzw. -2 zugeschrieben werden [180]. In WSe₂-Kristallen bildet Wolfram das Zentralatom, welches mit statistisch sechs Selen-Atomen kovalent gebunden vorliegt. Die räumliche Anordnung von WSe₂-Schichten entspricht einem Schichtgitter mit einer Schichtfolge Se-W-Se (in vertikaler Richtung). Aufgrund der räumlichen Kristallstruktur lassen sich leicht einzelne Schichten der Länge nach abspalten. Die Abwesenheit von freien Bindungsorbitalen (engl.: „dangling-Bonds“) [182] macht die Oberfläche sehr stabil und nicht-reaktiv. Durch die schwache Van-der-Waals-Bindung zwischen den MX₂-Schichten in TMDs, ist es einfach, einzelne Schichten zu präparieren.

3.2.1.2. Chemie von Übergangsmetallen

Übergangsmetalle werden auch d-Elemente genannt. Die IUPAC [183] definiert ein Übergangsmetall folgendermaßen: Übergangsmetall ist „ein Element, dessen Atom eine teilweise gefüllte d-Unterschale besitzt oder welches zu einem Kation mit einer nicht-vollständig gefüllten d-Unterschale führt“. In der Praxis passt diese Aussage auf jedes Element des d-Blocks im Periodensystem (Gruppe III bis XII). Übergangsmetalle besitzen eine (n-1)d¹⁻¹⁰ns² Elektronenkonfiguration. Geht man von links nach rechts im Periodensystem, werden Elektronen generell gemäß des Aufbauprinzips und der Hund'schen Regel in die (n-1)d Schale gefüllt. Das Aufbauprinzip besagt, dass Elektronen in das niedrigste zur Verfügung stehende Energieniveau gefüllt werden, bevor höhere Energielevel aufgefüllt werden. Da die (n-1)d- und die ns-Schalen in ihrer Energie sehr ähnlich sind und halb-gefüllte oder komplett gefüllte Schalen stabiler sind, kann ein Elektron von der s-Schale in die d-Schale transferiert werden, um ein halbe bzw. volle Besetzung der d-Schale zu erreichen. So liegt zum Beispiel Kupfer in seiner atomaren Konfiguration nicht als 4s²3d⁹ vor, sondern als 4s¹3d¹⁰. Die d-Block Übergangsmetalle haben ein s-, p- und d-Orbital, welches mit n Elektronen gefüllt ist. Dadurch werden sie als Ionen mit dⁿ Konfiguration bezeichnet.

Eine der wichtigsten Eigenschaften von metallischen Elementen ist ihre Fähigkeit, als Lewis-Säuren zu agieren, welche Komplexe mit einer Vielzahl von Lewis-Basen bilden können. Ein Metall-Komplex besteht aus einem zentralen Metallatom oder -ion, welches an einen oder mehrere Nachbarn gebunden ist. Diese Nachbarn werden als Liganden bezeichnet und sind Ionen oder Moleküle, die über ein oder mehrere Elektronenpaare verfügen, welche mit dem Metall geteilt werden können. Metall-Komplexe können neutral, positiv geladen oder negativ geladen sein.

Die Koordinationszahl eines Übergangsmetalls wird durch die Größe des zentralen Metallions, die Anzahl von d-Elektronen, die an den Bindungen beteiligt sind, sowie durch die Einflüsse der Liganden, bestimmt. Komplexe mit Koordinationszahlen zwischen 2 und 9 sind bekannt. Komplexe mit einer Koordinationszahl zwischen 4 und 6 sind die stabilsten. TMDs besitzen eine Koordinationszahl von 6. Aus diesem Grund soll nur dieser Fall hier weiter betrachtet werden. Wenn sechs Liganden an das zentrale Metall-Atom gebunden sind, ist eine oktaedrische (O_h) Anordnung die stabilste und ein Großteil solcher Komplexe besitzt diese Anordnung. Atome mit sechs Liganden können auch eine trigonale prismatische Koordination bilden. TMDs

wie MoS₂ und WS₂ bilden eine trigonale prismatische Koordination. Die Stabilität in trigonaler prismatischer Koordination in TMDs hängt von ihrer elektronischen Bandstruktur ab.

3.2.2. Struktur und physikalisch chemische Eigenschaften von Monolagen TMDs

Atomar dünne zwei-dimensionale Kristalle, wie Graphen, TMDs und topologische Isolatoren, haben eine große Aufmerksamkeit auf sich gezogen durch ihre wissenschaftliche Bedeutung und ihr technisches Potenzial [51]. Eine Vielzahl von faszinierenden Phänomenen [184], die durch die drastische Reduktion der Dimension auftreten, sind nicht auf reine Monolagen beschränkt [184]. Häufig treten diese Phänomene bereits bei Proben auf, die eine Dicke von wenigen Monolagen besitzen.

3.2.2.1. Struktur von Monolagen

TMD Monolagen treten nur in zwei Strukturen auf, trigonal prismatisch (2H) und oktaedrisch (1T) (siehe Abbildung 32). Beim Übergang von 3D- zu 2D-Materialien verschwindet die Inversionssymmetrie, die bei Materialien mit einer geraden Anzahl von Schichten vorhanden ist. Inversionssymmetrie ist eine kristallsymmetrische Operation, die der Umkehrung sämtlicher Koordinaten entspricht. Sie kann auch als Projektion durch den Ursprung des Koordinatensystems angesehen werden. Sie wird für Materialien mit einer ungeraden Anzahl an Schichten gebrochen, was die Materialeigenschaften verändern kann. So kann in diesen Materialien zum Beispiel die zweite harmonische Ordnung erzeugt werden [185]. Auch führt dies zu einer Polarisation der Photolumineszenz [186]. TMD Monolagen sind in der Regel ebenso wie Graphen nicht perfekt flach, sondern sie weisen kleine Wellen mit einer Höhe von 6-10 Å auf [187].

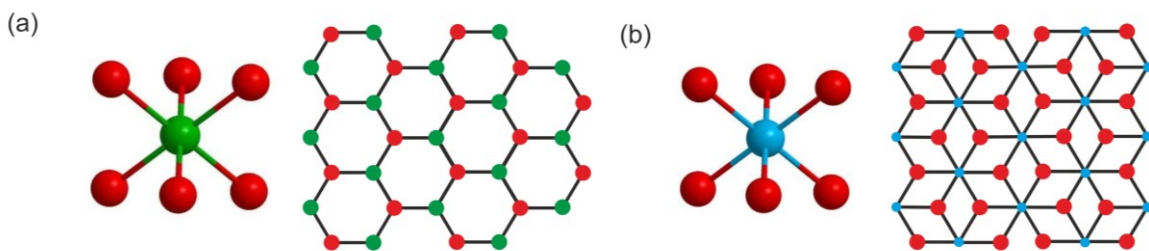


Abbildung 32 Seitenansicht und Draufsicht auf die zwei möglichen Strukturen einer TMD Monolage nach [188]. (a) trigonal prismatisch (2H), (b) oktaedrisch (1T) Chalkogenatome sind in Rot (groß) und Metallatome in Grün bzw. Blau (klein) dargestellt.

Werden TMD Monolagen mit einem trockenen Herstellungsverfahren wie zum Beispiel der „Scotch-Tape“ Methode aus dem jeweiligen 3D Material hergestellt, ist die Ausbeute an Monolagen für gewöhnlich zwar relativ gering, jedoch bleibt die Kristallstruktur des Festkörpers, welcher in der 2H Struktur vorliegt, beim Exfolieren erhalten. Die Monolage liegt also in einer trigonal prismatischen Struktur vor.

TMD Monolagen können auch mit nassen Herstellungsverfahren, wie zum Beispiel durch Exfoliation mittels Alkalimetallen, hergestellt werden. Dieser Prozess führt zu exfoliierten Lagen, die in einer metastabilen Phase vorliegen [189]. Es entsteht eine Monolage, die in oktaedrischer Symmetrie (1T) [190], [191] vorliegt. Durch Ausheizen oder Druck kann die 1T Phase in die 2H Phase überführt werden.

3.2.2.2. Defekte, Versetzungen und Korngrenzen

Defekte, Versetzungen und Korngrenzen, die in echten Kristallen auftreten, können einen signifikanten Einfluss auf die Materialeigenschaften haben. So können zum Beispiel Punktdefekte einen Zustand innerhalb der Bandlücke erzeugen, welcher das Fermi-Level des Materials und somit die Eigenschaften eines

Halbleiters beeinflusst. Ähnlich können Versetzungen die elektronischen Eigenschaften eines Kristalls beeinflussen, indem sie einen Zustand innerhalb der Bandlücke erzeugen [192]. Außerdem, können Defekte zu hoch-reaktiven Zentren führen, wenn ein Material mit einem anderen Material mit chemischen funktionellen Gruppen in Berührung kommt [193].

Durch das hohe Verhältnis von Oberfläche zu Volumen in 2D Kristallen, können Versetzungen zu ungewöhnlichen Kristall-Geometrien führen, die durch Verspannungen hervorgerufen werden [194]. Während in 3D Materialien Versetzungen durch die Bewegung einer großen Anzahl von Atomen hervorgerufen werden, reichen in 2D Materialien bereits eine kleine Anzahl von Atomen aus, um Versetzungen hervorzurufen.

Defekte können während des Wachstums entstehen oder aber auch beim Transfer von Monolagen. Sie können jedoch auch durch eine anhaltende Bestrahlung mit einem Elektronenstrahl erzeugt werden [195].

Die optischen Eigenschaften von Korngrenzen in MoS₂ wurden in [67] mittels Photolumineszenz untersucht. Dazu wurde ein fokussierter Laser zur Anregung über eine Probe bewegt und das Photolumineszenzspektrum wurde punktweise abgerastert. An den Korngrenzen zeigt die Photolumineszenz starke Änderungen. In [67] wurden verschiedene mögliche Mechanismen für diese Änderung diskutiert, reichend von einer Unterdrückung der Photolumineszenz durch Defekte bis hin zu Dotierung und Verspannungen, die durch die Korngrenzen hervorgerufen werden.

3.2.2.3. Dotierung in 2D TMDs

In TMDs gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten der Dotierung. Zum einen können Fremdatome in das Gitter eingesetzt werden oder es können Stoffe auf der Oberfläche der Monolage adsorbieren. In Strukturen, die aus mehreren Lagen bestehen, gibt es eine weitere Möglichkeit der Dotierung, nämlich die Einlagerung von Fremdatomen zwischen zwei Lagen.

In [196] wurde die Dotierung durch Einsetzen von Fremdatomen und Adsorption für MoS₂ mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT) Simulationen untersucht. Unter verschiedenen möglichen Dotierstoffen auf Seiten des Molybdän (Mo), wurde Niob (Nb) als ein möglicher p-typ Dotierstoff gefunden, während Rhenium (Re) als der Donor mit der niedrigsten Aktivierungsenergie identifiziert wurde. Alkalimetalle verschieben die Fermi-Energie in das Leitungsband, wenn sie auf der Oberfläche adsorbiert werden, so dass ein n-typ System entsteht. Außerdem wurde die Adsorption von geladenen Molekülen untersucht. Dabei wurde herausgefunden, dass Moleküle, die adsorbiert werden, abhängig von der Ladungspolarität, sowohl zu einem n- als auch zu einem p-typ System führen können.

Um die Adsorption von Gas-Molekülen, wie zum Beispiel H₂, O₂, H₂O, NH₃, NO, NO₂ und CO zu untersuchen, wurden in [197] DFT Simulationen verwendet. Dabei wurde gezeigt, dass alle diese Moleküle nur sehr schwach auf der Oberfläche adsorbiert werden und dabei als Ladungsakzeptoren agieren. Nur NH₃ agiert als Ladungsdonator. Der Ladungstransfer zwischen MoS₂ und einem adsorbierten Molekül kann durch ein zur Monolage senkrechtes elektrisches Feld beeinflusst werden [197].

3.2.2.4. Eigenschaften von 2D TMDs

TMDs sind seit über einem halben Jahrhundert Gegenstand wissenschaftlicher Forschung. Einige der ersten Beispiele, die hier als Monolagen bezeichnet sind, wurden schon in den 1960ern hergestellt und untersucht

[198]. TMD Monolagen weisen spezielle, sich vom 3D Festkörper unterscheidende mechanische, optische und elektrische Eigenschaften auf:

Mechanische Eigenschaften

Elastische Eigenschaften, Streckungen und das Zerbrechen von ultradünnen freistehenden MoS₂ Schichten wurde in [199] und [200] untersucht. In beiden Studien wurde eine Rasterkraftmikroskop Spitze (AFM, engl.: "atomic force microscope") auf einem MoS₂-Film platziert, der über einem kleinen Loch auf SiO₂-Substrat angebracht war, und die Biegung des MoS₂ Films unter einer aufgetragenen Kraft gemessen. Die numerischen Werte variieren zwischen den beiden Studien. Für eine 5-20 Lagen dicke Schicht wurde ein Elastizitätsmodul von $E_{\text{Young}} = 350 \pm 0,02$ GPa gemessen [200]. Gleichzeitig wurde für Bilagen ein Elastizitätsmodul von $E_{\text{Young}} = 200 \pm 60$ GPa und für Monolagen ein Elastizitätsmodul von $E_{\text{Young}} = 270 \pm 100$ GPa gefunden, was nur 4-mal kleiner ist als das Elastizitätsmodul von Graphen [199].

Die Stärke von MoS₂ Monolagen wird nur von Karbon-Nanoröhren und Graphen überschritten [199].

In [201] wurde die mechanische Antwort einiger TMD Monolage auf große elastische Deformationen untersucht. Für kleine Verspannungen verhält sich die angelegte Verspannung für alle MX₂ Monolagen linear in alle Richtungen. Werden die Monolagen größeren Verspannungen ausgesetzt, weicht das Spannungs-Dehnungs-Diagramm vom linearen Verhalten ab. Für große Verspannungen, bricht die hexagonale Symmetrie. Es wurde gefunden, dass Monolagen mit Wolfram (WX₂) dehnbarer und streckbarer sind als Monolagen mit Molybdän (MoX₂). Für das gleiche Übergangsmetall sind Monolagen mit Schwefel (MS₂) die dehnbarsten, während Monolagen mit Tellur (MTe₂) am wenigsten dehnbar sind. Des Weiteren wurde in [201] gefunden, dass die Anisotropie in der Stressantwort invers mit der Belastbarkeit der Monolage einhergeht. Außerdem wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Ladungsübergang vom Übergangsmetall zum Chalkogen und den elastischen Materialeigenschaften festgestellt.

Optische Eigenschaften

Die dielektrische Funktion von TMD Monolagen wurde in [202] durch Reflexionsmessungen der Proben bei Raumtemperatur bestimmt. Dabei wurde der Realteil ϵ_1 und der Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion für vier verschiedene TMD Monolagen und ihren dazugehörigen Festkörpern bestimmt [202]. Für alle vier TMDs entspricht die Resonanz bei der kleinsten Energie in den Reflexionsspektren dem exzitonischen Zustand, der durch den Band-zu-Band-Übergang am K bzw. K' Punkt der Brillouin-Zone in Verbindung steht. Diesem Zustand folgt ein weiterer Zustand, welcher gemeinsam mit dem ersten Zustand der Aufspaltung des Valenzbandes durch die Spin-Bahn Kopplung entspricht. Die Reflexionsspektren der Monolagen und ihrer Festkörper zeigen eine große Ähnlichkeit. Es können jedoch auch eindeutige Unterschiede zwischen Reflexionsspektren der Monolagen und ihrer Festkörper gefunden werden. So sind zum Beispiel die resonanten Merkmale im Festkörper im Vergleich zur Monolage verbreitert, was den zusätzlichen optischen Übergängen und den zusätzlichen Kanälen für die Ladungsträgerrelaxation durch die Bindung zwischen den Schichten im Festkörper zugeschrieben wurde [188]. Auch die Energien der resonanten Merkmale sind in der Monolage leicht gegen den Festkörper zu niedrigeren Energien hin verschoben.

Die optischen Eigenschaften von TMD Monolagen wurden mittels Ellipsometrie in [203] untersucht. Dabei wurde der Brechungsindex n und der Extinktionskoeffizient k von MoS₂, MoSe₂, WS₂ und WSe₂ gemessen. Im spektralen Bereich zwischen 193 und 550 nm steigt der Brechungsindex n für alle Monolagen mit der

Wellenlänge. Bei 550 nm erreicht der Brechungsindex ein Maximum und fällt mit der Wellenlänge bis 1700 nm ab. Unterhalb von 800 nm zeigt die dispersive Antwort im Brechungsindex einige anormale dispersive Merkmale und nimmt im nahinfraroten Bereich einen konstanten Wert von 3,5 bis 4 an. Des Weiteren wurde gezeigt, dass MoS₂ einen außergewöhnlich hohen Brechungsindex von 6,5 bei 450 nm besitzt.

Elektrischer Transport

In 2D TMD Schichten wird der elektrische Transport und die Streuung von Ladungsträgern durch die Monolage in der Ebene bestimmt. Die Mobilität μ der Ladungsträger innerhalb einer Schicht hängt von der Impuls-Streuzzeit τ_D ab:

$$\mu = \frac{e\tau_D}{m^*} \quad 80$$

Dabei ist m^* die effektive Masse innerhalb einer Schicht. Die Mobilität der Ladungsträger wird durch akustische und optische Phononenstreuung im 2D Gitter, Coulomb-Streuung an geladenen Verunreinigungen, Streuung an Phononen, die durch Oberflächen oder Grenzflächen hervorgerufen werden, und Streuung durch die Rauigkeit der Oberfläche beeinflusst. Der Grad, wie stark diese Streumechanismen die Ladungsträgermobilität beeinflussen, hängt von der Dicke der Probe, der Ladungsträgerdichte, der Temperatur, der effektiven Ladungsträgermasse, der elektronischen Bandstruktur und der phononischen Bandstruktur ab.

Bei Temperaturen unter 100 K dominieren akustische Phononen, bei hohen Temperaturen optische Phononen. Coulomb-Streuung in 2D TMDs wird durch zufällig verteilte geladene Verunreinigungen innerhalb einer TMD Schicht oder auf seiner Oberfläche hervorgerufen und ist der dominante Streumechanismus bei tiefen Temperaturen. Streuung an Phononen, die durch Oberflächen oder Grenzflächen hervorgerufen werden, und Streuung durch die Rauigkeit können einen sehr großen Einfluss haben, wenn man 2D Materialien bestehend aus wenigen Schichten bis einer Schicht betrachtet.

3.2.3. Elektronische Bandstruktur von 2D TMDs

Die elektronische Bandstruktur von TMD Monolagen wurde sowohl experimentell als auch theoretisch in den letzten Jahren intensiv untersucht [204].

TMDs, die im Festkörper vorliegen, besitzen eine indirekte Bandlücke. Reduziert man die Dicke bis hin zu einer einzelnen Monolage, ändert sich die Bandlücke in MoS₂ und anderen TMDs aus Gruppe VI des Periodensystems. Die Bandlücke wird größer und, noch wichtiger, das Material verändert sich von einem Halbleiter mit indirekter Bandlücke zu einem Halbleiter einer direkten Bandlücke [205], [206], [207]. Die Entwicklung der Bandlücke, wenn man von einem Festkörpermateriale zu einer Monolage geht, ist in Abbildung 33 gezeigt. Die Größe der Bandlücke fällt Monoton mit der Anzahl der Schichten und konvergiert sehr schnell gegen die Größe der Bandlücke in einem Festkörper.

Alle Monolagen aus Gruppe VI Elementen sind Halbleiter mit einer direkten Bandlücke. Die Lücke liegt dabei an den beiden nicht äquivalenten K-Punkten der hexagonalen Brillouin-Zone. Der wichtigste Beitrag eines Orbitals zum Valenzbandes am K-Punkt entsteht durch eine Kombination des d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ Orbitals des Metalls, welche mit den p_x und p_y Orbitalen des Chalkogen-Atoms hybridisieren. Auf der anderen Seite

entsteht das Leitungsband am K-Punkt durch eine Überlagerung des $d_{3z^2-r^2}$ Orbitals des Metalls mit den p_x und p_y Orbitalen des Chalkogens [208].

Die Bandlückenvergrößerung, die mit dem Einschränken einer Dimension (engl.: „Quanten-Confinement Effect“) zusammenhängt, kann wie folgt erklärt werden. Die Zustände am Γ -Punkt stammen von einer linearen Kombination des p_z -Orbitals des Chalkogen-Atoms und des d_{z^2} -Orbitals des Metall-Atoms. Beide beteiligten Orbitale sind dabei eher delokalisiert und haben eine antibindende Natur [209]. Ein Anwachsen des Abstandes zwischen den einzelnen Schichten verringert die Wechselwirkung zwischen den Schichten. Daraus resultiert, dass die Energie, die durch den antibindenden Zustand entsteht, verringert wird. Auf der anderen Seite entsteht sowohl der höchste Punkt im Valenzband, als auch der niedrigste Punkt im Leitungsband am K-Punkt durch lokalisierte Zustände in der xy-Ebene. Sie werden weitestgehend nicht von einer Änderung des Abstandes zwischen den Schichten entlang der z-Achse beeinflusst. Solch eine Energieverschiebung am Γ -Punkt resultiert nicht nur in einem Anwachsen der Bandlückenenergie, sondern ändert auch die Natur der Bandlücke von indirekt zu direkt [207].

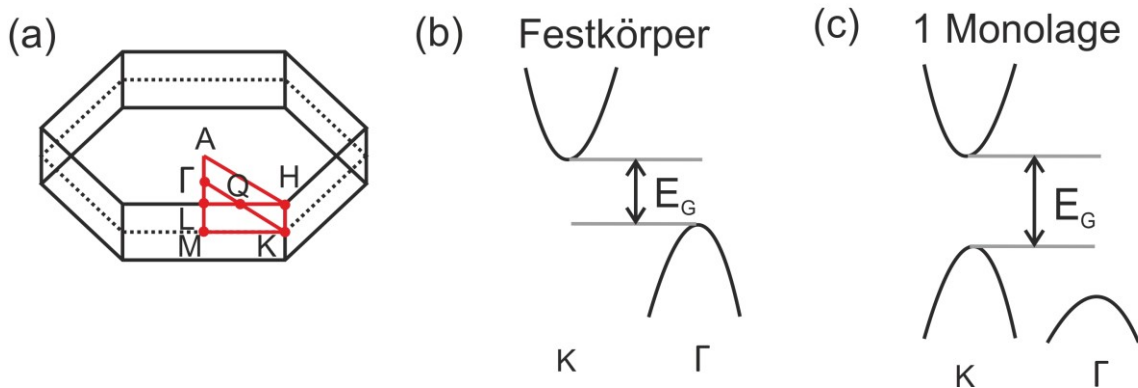


Abbildung 33 Schematische Bandstruktur eines Festkörpers und einer Monolage von WSe₂ nach [210]. Die Pfeile zeigen die Bandlücke an. (a) zeigt die Brillouin-Zone eines TMDs, (b) zeigt eine schematische Darstellung einer indirekten Bandlücke in WSe₂ das als Festkörper vorliegt und (c) zeigt eine schematische Darstellung einer direkten Bandlücke in WSe₂, das als Monolage vorliegt. In (c) ist ebenfalls der Bandversatz zum Γ -Punkt gezeigt.

Experimentell äußern sich das Anwachsen der Bandlückenenergie und die Umwandlung der Bandlücke von indirekt zu direkt in einer Verschiebung der charakteristischen Exziton-Photolumineszenz zu höheren Energien hin und einem starken Anstieg der Emissions-Intensität.

In Monolagen befinden sich das Minimum des Leitungsbandes (K_L) und das Maximum des Valenzbandes (K_V) an den Ecken der ersten Brillouin-Zone. Die sechs Ecken der Brillouin-Zone gehören zu zwei nicht äquivalenten Gruppen, die mit K und K' bezeichnet werden. Jeder dieser Gruppen gehören drei äquivalente Ecken an, die durch reziproke Gittervektoren zueinander in Bezug stehen. Zusätzlich besitzt das Leitungsband sechs lokale Minima an den Q-Punkten, die eine niedrigere Symmetrie aufweisen (siehe Abbildung 33 (a)), und das Valenzband besitzt ein lokales Maximum am Γ -Punkt. Diese lokalen Extrema sind für die Bandstruktur wichtig, da sie in manchen Fällen, zum Beispiel bei Verspannungen oder bei Multilagen, zu globalen Extrema werden können.

K, Q und Γ sind Punkte in der Brillouin-Zone, die eine hohe Symmetrie besitzen und invariant bei einer Drehung um $\frac{2\pi}{3}$ um die z-Achse (C_3 -Symmetrie) sind. Die sechs lokalen Minima an den Q-Punkten können in

zwei Gruppen geteilt werden, die mit Q und $-Q$ bezeichnet werden und die durch eine Zeitumkehr Operation miteinander verknüpft sind.

In Monolagen werden ähnlich wie im Festkörpermateriale die ersten Bänder ober- und unterhalb der Bandlücke vorwiegend von den d-Orbitalen des Metalls und p-Orbitalen des Chalkogens gebildet [209]. Die Bänder am K_L - und K_V -Punkt haben hauptsächlich Beiträge aus den $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} und d_{z^2} Orbitalen des Metalls mit einer Beimischung der p-Orbitale des Chalkogenides [211], [208], [212]. Für die Wellenfunktionen am Q- und Γ -Punkt werden die p_z -Orbitale des Chalkogens wichtig. Die Beteiligung des p_z -Orbitals des Chalkogens am Q- und Γ -Punkt spielt eine wichtige Rolle beim Übergang von einer indirekten Bandlücke im Festkörper zu einer direkten Bandlücke in der Monolage. Die kurze Distanz zwischen dem p_z -Orbital des Chalkogens zu den benachbarten Lagen führt zu einem starken Hüpfen der Elektronen (engl.: „electron hopping“) zwischen den Lagen und ändert dadurch die Energie des Q- und Γ -Punktes [208], [204]. Die Bandextrema K_V , Q und Γ spalten alle mit steigender Anzahl an Lagen auf, was ein Hinweis auf Hüpfen zwischen den Lagen ist. Die Größe der Aufspaltung repräsentiert die Stärke des Hüpfens zwischen den Lagen. Die Aufspaltung am Q- und Γ -Punkt ist stärker als die am K_V -Punkt, was darauf zurückzuführen ist, dass die Bloch-Funktionen am K_V -Punkt hauptsächlich von den d-Orbitalen des Metalls bestimmt werden, während die Bloch-Zustände am Q- und Γ -Punkt nicht zu vernachlässigende Beiträge der p_z -Orbitale des Chalkogens enthalten [204].

Am K_L -Punkt kann keine Aufspaltung durch Hüpfen der Elektronen zwischen den Lagen festgestellt werden. Dies ist durch die Rotationssymmetrie des trigonal-prismatischen Gitters der Bilage und die Bloch-Funktionen der einzelnen Monolagen zu erklären. Das Hüpfen der Elektronen zwischen den Lagen ist also zwischen den Maxima des Valenzbandes am K-Punkt möglich, jedoch zwischen den beiden Maxima im Leitungsband am K-Punkt verboten [204].

Die Hüpfrate zwischen den Lagen zwischen den p_z -Orbitalen der nächsten Nachbarn der Chalkogen-Atome ist höher ausgeprägt als bei anderen Orbitalen. Die Hüpfrate zwischen den Lagen ist also am K_V -Punkt kleiner als die Hüpfrate am Q- und Γ -Punkt, da die Metall-Atome einen größeren Abstand zueinander aufweisen als die Chalkogen-Atome in zwei benachbarten Lagen. Mit steigender Anzahl der Lagen wird die Energie des Bandes am Γ -Punkt dadurch stärker angehoben und die Energie des Bandes am Q-Punkt abgesenkt, während die Energien des Valenz- und Leitungsbandes am K-Punkt unverändert bleiben. Dies führt zu einem Übergang von einer direkten Bandlücke in der Monolage zu einer indirekten Bandlücke in der Bilage, deren Größe sich mit steigender Anzahl an Lagen verringert.

Vernachlässigt man die Spin-Bahn-Kopplung, gehören die Zustände am K_L -Punkt zu verschiedenen unzerlegbaren Darstellungen der C_3 -Symmetrie, wodurch Hüpfen zwischen den Lagen am K_L -Punkt nicht vorhanden ist. Eine Besonderheit im trigonal-prismatischen Gitter ist, dass eine relative Translation oder Rotation von zwei Lagen zueinander die Rotationssymmetrie ändert und damit ein Hüpfen zwischen den Lagen am K_L -Punkt erlauben kann [204].

Spin-Bahn-Kopplung:

Berücksichtigt man die Spin-Bahn-Kopplung, ändert sich das Aufspaltungsmuster der Bänder [213]. Das Valenzband am K-Punkt spaltet in zwei entartete Bänder auf mit einem Abstand von 0.47 eV für WSe₂. Die Aufspaltung ist dabei unabhängig von der Filmdicke. Es wurde festgestellt, dass dieses Resultat in perfekter

Übereinstimmung steht mit der Aufspaltung zwischen A und B Exziton in der Photolumineszenz, die für ein, zwei, drei und vier Lagen in WSe₂ bei 0.4 eV liegt. Das Aufspaltungsmuster in mehrlagigem WSe₂ ist eine Manifestation der sehr starken Spin-Bahn-Kopplung in WSe₂, welche das Hüpfen zwischen den Lagen unterdrückt. Als eine Konsequenz daraus verändert sich das Aufspaltungsmuster des Valenzbandes von mehrlagigen WSe₂ und WSe₂ Monolagen nahe des K-Punktes nicht und die Blochzustände des Valenzbandes am K-Punkt sind stark auf die einzelnen Lagen lokalisiert.

Das Aufspalten des Valenzbandmaximums in einer Monolage am K-Punkt ist auf die Spin-Bahn-Kopplung und das Fehlen der Inversionssymmetrie zurückzuführen. Die Aufspaltung des K-Punktes in einer Bilage ist durch eine Kombination von der Spin-Bahn-Kopplung und der Wechselwirkung zwischen den Lagen zu erklären.

Der größte Unterschied zwischen Molybdän- und Wolframverbindungen besteht in der starken Aufspaltung des Valenzbandes bei W-Verbindungen, die durch die starke Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird [210]. Die starke Spin-Bahn-Kopplung ist auf die d-Orbitale des Metallatoms zurückzuführen.

In [204] wird die Aufspaltung der Bänder durch die Spin-Bahn-Kopplung durch eine Symmetrieanalyse erklärt. Es wurde festgestellt, dass die erste Bedingung für die Aufspaltung der Bänder von der σ_h -Symmetrie kommt. Die σ_h -Symmetrie ist die Spiegelsymmetrie an der Ebene der Metallatome, wodurch die gleiche Energie eines Blochzustandes und seiner Spiegelreflexion vorausgesetzt wird. Die σ_h -Symmetrie-Operation eines Spin-Vektors in der Ebene ergibt einen Spin-Vektor in entgegengesetzte Richtung, während die σ_h -Symmetrie-Operation eines Spin-Vektors, der senkrecht zur Ebene steht, diesen wieder ergibt. Es ist also nur eine Spin-Aufspaltung aus der Ebene, also in z-Richtung, erlaubt. Die zweite Bedingung ist die Zeitumkehr-Symmetrie, die einer Spin-Aufspaltung an einem willkürlichen Paar von Punkten im Impulsraum K und K' vorschreibt, einen identischen Wert gegensätzlichen Vorzeichens zu haben [214]. In der Nähe des K und K' Punktes äußert sich die Spin-Bahn-Kopplung in einer effektiven Kopplung zwischen dem Spin des Elektrons und dem Pseudospin des Tals. Es wurde festgestellt, dass die Inversionssymmetrie eine Konfliktbedingung einführen würde, welche eine Zeitumkehr-Symmetrie ausschließen würde. Das Brechen der Inversionssymmetrie in einer Monolage ist also die nötige Bedingung, um eine Spin-Tal-Kopplung (engl.: „*spin-valley coupling*“) zu erhalten [204].

Ein experimenteller Hinweis auf die starke Spin-Bahn-Kopplung zeigt sich in Photolumineszenz-Messungen. Dort können zwei Peaks identifiziert werden, welche dem A und B Exziton mit den Löchern aus den beiden durch den Spin aufgespaltenen Subbändern entsprechen. Der energetische Abstand zwischen A und B Exziton entspricht quasi der Valenzbandaufspaltung am K bzw. K' Punkt, vorausgesetzt, dass die Bindungsenergie übereinstimmt.

Durch die starke Spin-Bahn-Kopplung ist der Spin-Index des Maximums des Valenzbandes in TMDs mit dem Tal-Index gekoppelt. So hat zum Beispiel das Tal K (bzw. K') nur Löcher mit dem Spin „up“ (bzw. „down“). Eine andere wichtige Konsequenz der starken Spin-Bahn-Kopplung ist, dass die Tal-abhängigen optischen Auswahlregeln abhängig vom Spin werden [215].

Durch die große Separation der Täler im Impulsraum hat die Streuung an kleinen Deformationen oder die Wechselwirkung mit Phononen mit großer Wellenlänge keinen Einfluss auf den Index der Täler in TMDs [215]. Zudem liegen die Täler an den beiden entgegengesetzten Rändern der Brillouin-Zone, und sind somit

im Impulsraum weit voneinander entfernt. Dies führt dazu, dass Elektronen einen weiteren Freiheitsgrad erhalten, den sogenannten Talfreiheitsgrad.

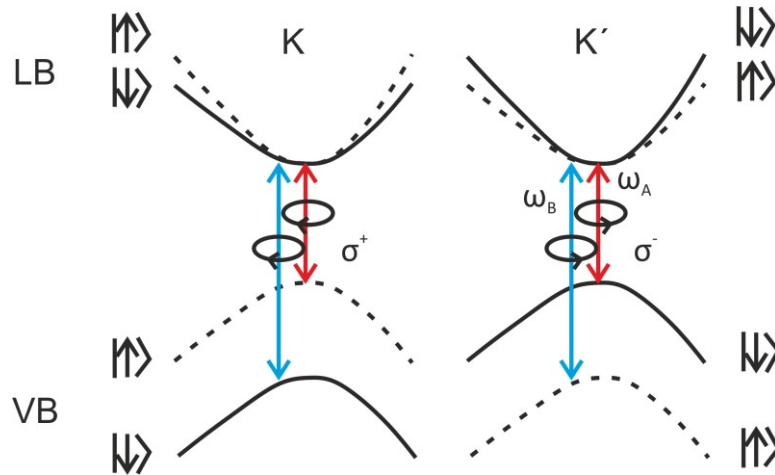


Abbildung 34 Optische Auswahlregeln für Übergänge in den Tälern K und K' mit entsprechenden Spins. Durchgezogene bzw. gestrichelte Linien repräsentieren schematisch Bänder mit Spin „down“ bzw. „up“. Die Aufspaltung des Leitungsbandes ist übertrieben dargestellt. ω_A und ω_B stellen die Übergangsfrequenzen von den zwei aufgespaltenen Valenzbandkanten zum Leitungsband dar. Da im System direkte Exzitonen angeregt werden, entspricht die Energielücke im Diagramm der optischen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband.

In [215] beschreiben die Autoren, dass die Intraband Übergänge mit σ^+ bzw. σ^- zirkular polarisierten optischen Feldern an den K bzw. K' Punkten gekoppelt sind. Optische Felder koppeln nur an den orbitalen Beitrag der Wellenfunktion und der Spin bleibt bei einem optischen Übergang erhalten. Dadurch, dass in den verschiedenen Tälern die durch den Spin aufgespaltenen Valenzbandkanten jeweils den entgegengesetzten Spin-Zustand besitzen, werden die optischen Auswahlregeln spinabhängig. In Abbildung 34 sind die talabhängigen optischen Auswahlregeln dargestellt, die hier auch spinabhängig sind. ω_A und ω_B stellen die beiden Übergangsfrequenzen von den beiden durch die Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Valenzbandkanten zum Leitungsband dar. Die optischen Auswahlregeln sind also für ein rechthändig zirkular polarisiertes einfallendes Photon mit der Frequenz ω_B nur im K-Tal und für ein linkshändig zirkular polarisiertes einfallendes Photon mit der Frequenz ω_A nur im K'-Tal erfüllt. Wegen der Spin-Tal-Kopplung und den talabhängigen optischen Auswahlregeln, die durch das Brechen der Inversionsymmetrie entstanden sind, sind die Polarisation des Spins und die des Lichts in entgegengesetzter Weise mit diesen beiden Frequenzen verknüpft.

Eine selektive Anregung von Ladungsträgern mit einer unterschiedlichen Kombination aus Spin- und Talindex ist so durch die Verwendung von optischen Feldern mit unterschiedlicher zirkularer Polarisation und Frequenz möglich. Optische Felder mit σ^+ zirkularer Polarisation und einer Frequenz ω_d (bzw. ω_u) erzeugen Leitungsband-Elektronen mit Spin „up“ (bzw. „down“) und Löcher mit Spin „down“ (bzw. „up“) im K-Tal und führen somit zu A und B Exziton im K-Tal. Die Anregung im K'-Tal stellt die Zeitumkehrung des oben Beschriebenen dar und A' und B' Exzitonen mit entgegengesetztem Pseudospin wie A und B Exziton werden erzeugt [215].

Das Leitungsband am K bzw. K' Punkt wird ebenso durch den Spin aufgespalten. Jedoch ist hier die Größe der Aufspaltung deutlich kleiner als beim Valenzband [211]. Die schwache Spin-Bahn-Kopplung des

Leitungsbandes wurde dem Faktum zugeschrieben, dass die Blochzustände am K bzw. K' Punkt hauptsächlich durch die d_{z^2} -Orbitale des Metall-Atoms gebildet werden, wo die interatomare Spin-Bahn-Kopplung, die den dominanten Teil der gesamten Spin-Bahn-Kopplung darstellt, nahezu verschwindet [204].

Verspannung:

Die Bandstruktur von TMD Monolagen kann stark durch Verspannungen beeinflusst werden [216]. In [217] wurde eine ausführliche Simulationsstudie von Zugbelastungen und Scherverspannungen auf die Bandstruktur von TMD Monolagen vorgestellt. Dabei wurden die Änderungen der Energien des Valenz- und Leitungsbandes an Punkten hoher Symmetrie untersucht. Die Zugbelastung wurde dabei auf drei verschiedene Weisen angelegt: Streckung der Monolage entlang der x-Richtung, entlang der y-Richtung und entlang sowohl der x- als auch der y-Richtung. Dabei wurde festgestellt, dass die Art des Übergangsmetalls, also ob Molybdän oder Wolfram verwendet wird, kaum Auswirkungen auf die Variationen der Bandlücke durch Verspannungen hat. Jedoch kann sowohl eine qualitative wie auch eine quantitative Änderung je nach verwendetem Chalkogenid festgestellt werden, wenn man MS₂, MSe₂ und MTe₂ miteinander vergleicht. In Sulfiden wirkt sich das Anlegen einer Zugbelastung in dem monotonen Anwachsen der Bandlücke aus. Zudem wird durch das Anlegen einer Zugbelastung die Bandlücke der Monolage indirekt. Für schwere Chalkogen-Atome, wie Selen oder Tellur, nimmt die Größe der Bandlücke relativ langsam zu und eine stärkere Zugbelastung wurde benötigt, um den Übergang einer direkten zu einer indirekten Bandlücke hervorzurufen.

Licht-Materia-Wechselwirkung:

TMDs besitzen generell eine überragend hohe Licht-Materie Wechselwirkung. Dadurch ist die Absorption selbst bei Monolagen unter resonanten Bedingungen sehr hoch [188].

Die Bezeichnung Bandlücke bezieht sich normalerweise auf die Energiedifferenz zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum (ΔE_{LV}), welche entweder elektrisch oder optisch bestimmt werden kann. Die durch diese beiden Methoden bestimmten Bandlückenenergien unterscheiden sich normalerweise jedoch voneinander wegen exzitonischer Effekte. Die Bandlückenbestimmung mittels elektrischer Messmethoden (elektronische Bandlücke) ist durch die Anregung einzelner Teilchen charakterisiert. Sie ist definiert als die Summe der Energien, die benötigt werden, um ein Elektron und ein Loch separat in das System tunneln zu lassen. Im Gegensatz dazu führt bei der optischen Messung (optische Bandlücke) die Absorption eines Photons dazu, dass gleichzeitig ein Elektron im Leitungsband und ein Loch im Valenzband entsteht, welche sich zu einem Exziton durch Coulomb-Wechselwirkung verbinden. Bei der optischen Messung wird also die Energie bestimmt, die nötig ist, um ein Exziton zu bilden. Der Unterschied zwischen der elektronisch bestimmten Bandlücke und der optisch bestimmten Bandlücke liegt also in der Bindungsenergie eines Exzitons, welche die Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch widerspiegelt. Während in herkömmlichen Halbleitern wie Galliumarsenid (GaAs) die Bindungsenergie eines Exzitons im Bereich von 10 meV liegt, ist die Bindungsenergie eines Exzitons in TMDs um eine Größenordnung höher.

Die optische Bandlücke kann sowohl durch Absorptionsmessungen wie auch durch Messungen der Photolumineszenz (PL) bestimmt werden [218]. Die Wahl der Technik hängt dabei vom zu untersuchenden Material ab. So liegt zum Beispiel im Falle einer großen Stokes-Verschiebung, die zum Beispiel bei Chalkogenid-Glas vorhanden ist, die gemessene PL-Spitze etwa in der Mitte der Bandlücke [219], [220].

Daher ist in diesem Fall die Bestimmung mittels PL keine verlässliche Methode, um die Bandlückenenergie zu bestimmen. Auf der anderen Seite wird in TMDs normalerweise die PL gegenüber der Absorption zur Bestimmung der optischen Bandlücke bevorzugt verwendet.

Die Absorption von TMDs kann im Allgemeinen in zwei Regionen unterteilt werden. Zum einen eine Region bei niedrigeren Energien, welche von exzitonischen Übergängen auf einem relativ niedrigen Absorptionshintergrund dominiert wird. Zum anderen eine Region bei höheren Energien, in der die Absorption insgesamt relativ hoch ist. Für alle TMD Monolagen zeigen sich in der Absorption ein Ausschlag für das A und B Exziton, deren Abstand direkt dem durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgespaltenen Band bei der direkten Bandlücke am K-Punkt der Brillouin-Zone entspricht. Einzelne Lagen von TMDs sind, obwohl sie atomar dünn sind, sehr gute Lichtabsorber [221], [222]. Die Absorptionsspektren von MX₂ (M= Mo, W; X= S, Se) bestehen aus charakteristischen Peaks, welche sich auf die exzitonischen Resonanzen und Interband-Übergänge zurückführen lassen.

3.2.4. Photolumineszenz von 2D TMDs

In diesem Kapitel soll zuerst auf die PL in einem Halbleiter allgemein eingegangen werden, bevor im Anschluss die PL in TMDs diskutiert wird. In diesem Kapitel sollen verschiedene Effekte, die Einfluss auf die Lumineszenz haben, beschrieben werden. Dabei wird der Effekt der Spin-Tal-Kopplung zunächst außen vorgelassen und in einem späteren Kapitel diskutiert. Hier liegt das Augenmerk besonders auf allgemeinen Signaturen im PL-Signal von 2D TMDs.

Eine vereinfachte schematische Darstellung des Prozesses der PL ist in Abbildung 35 gezeigt. Eine einfache Beschreibung des Prozesses der PL findet sich auch in vielen Standardbüchern über Halbleiteroptik, wie zum Beispiel in [223].

Die Bandstruktur eines Halbleiters in der Nähe der Bandlücke kann durch zwei parabolische Bänder im reziproken Raum beschrieben werden. In einem typischen PL-Experiment wird der Halbleiter mit Licht einer Lichtquelle angeregt, deren Photonenenergie größer als die Bandlücke des Halbleiters ist. Die einfallenden Photonen werden dabei absorbiert und erzeugen Elektronen im Leitungsband und Löcher im Valenzband mit den Impulsen k . Dem Prozess der Anregung folgt eine Relaxation der Ladungsträger hin zum Minimum des jeweiligen Bandes. Anschließend rekombinieren die Elektronen mit den Löchern unter Emission eines Photons. Beim direkten Halbleiter ist der Prozess sehr wahrscheinlich und findet bei dem Bandlückenminimum statt. Dieser Prozess wird Lumineszenz genannt.

Photolumineszenz kann in den meisten Halbleitermaterialien beobachtet werden. Es ist jedoch schwierig die Photolumineszenz theoretisch zu beschreiben. Schon ein idealer defekt-freier Halbleiter ist ein komplexes Vielteilchenproblem von miteinander wechselwirkenden Ladungsträgern, Gitterschwingungen und Photonen. Betrachtet man einen realen Halbleiter, müssen zusätzlich sowohl Defekte in der Zusammensetzung als auch räumliche Fluktuationen der Materialparameter berücksichtigt werden.

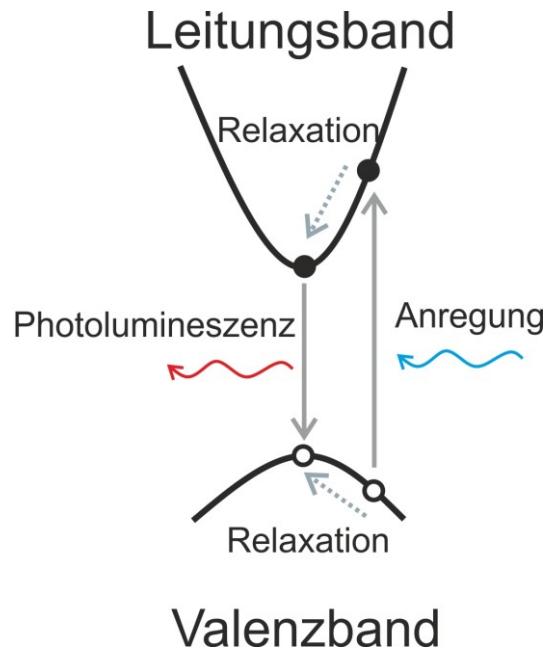


Abbildung 35 Schematische Darstellung der Photolumineszenz in einem Halbleiter. Ein Elektron wird durch optische Anregung ins Leitungsband angehoben. Dort relaxiert das Elektron zum Minimum des Leitungsbandes und das Loch zum Maximum des Valenzbandes. Sie rekombinieren anschließend miteinander. Dabei wird ein Photon mit niedrigerer Energie E als das anregende Photon freigesetzt.

In TMDs hat der Übergang von einer indirekten zu einer direkten Bandlücke in Abhängigkeit der Anzahl der Lagen einen großen Einfluss auf die Lumineszenz [205], [206], [224]. Die Intensität der Photolumineszenz steigt drastisch an, wenn die Anzahl der Lagen reduziert wird, bis hin zu einer Monolage mit ihrer direkten Bandlücke. Gleichzeitig verschiebt sich die energetische Position der PL zu höheren Energien. Der Übergang von einer indirekten Bandlücke im Festkörper zu einer direkten Bandlücke in der Monolage wurde zuerst bei der Messung der Photolumineszenz von MoS₂ beobachtet. Dabei nahm die Intensität der Photolumineszenz um eine Größenordnung zu, wenn man von einer Bilage zu einer Monolage geht [205].

In Monolagen WS₂ und WSe₂ ist die Intensität der Photolumineszenz etwa 100-1000fach stärker als die PL-Intensität einer Bilage [225], gleichzeitig ist die Photolumineszenz von WS₂ und WSe₂ etwa 20-40fach stärker als die von MoS₂ [226].

In [227] wurde gezeigt, dass die PL-Eigenschaften einer Monolage MoS₂ mit einer chemischen Dotierung aus einer Lösung verändert werden können. Die Intensität der Photolumineszenz kann erhöht werden, wenn p-dotierte Lösungen die Oberfläche bedecken. Dieser Erhöhung der PL-Intensität wurde dadurch erklärt, dass der dominante PL-Prozess nun nicht mehr die Rekombination von negativ geladenen Trionen ist, sondern durch den Mangel an Elektronen nun Exzitonen rekombinieren. Im Gegensatz dazu wurde die PL-Intensität reduziert, wenn die Oberfläche der Monolage mit einer n-dotierten Lösung bedeckt war, was auf Unterdrückung der Photolumineszenz von Exzitonen durch einen Überschuss an Elektronen zurückgeführt wurde.

Die Photolumineszenz von MoS₂ hängt stark vom Substrat ab, auf das die Monolage aufgebracht wurde [228]. In [228] wurden MoS₂ Monolagen auf vier verschiedenen Substraten, Siliziumdioxid (SiO₂), Lanthan-Aluminat (LaAlO₃), Gelfilm und Strontiumtitanat (SrTiO₃) untersucht. Für die verschiedenen Substrate

konnten signifikante Änderungen im PL-Spektrum der Monolage festgestellt werden. Die Photolumineszenz der Monolage auf SrTiO₃ hatte die größte Intensität, während die Monolage auf SiO₂ die niedrigste PL-Intensität gezeigt hat. Zudem änderten sich die energetische Position und die Form des PL-Peaks. MoS₂ auf SiO₂ zeigte die niedrigste energetische Position, während die PL der Monolage auf den anderen drei Substraten um mehr als 40 meV blau-verschoben war. Bei der Änderung des Substrates von SiO₂ zu LaAlO₃ zu Gelfilm zu SrTiO₃ zeigten sich Änderungen in Intensität, energetischer Position und Form des PL-Signals, die vergleichbar waren mit den Änderungen, die sich bei chemischen oder elektrischem Dotieren zeigten [227], [229]. Daraus wurde gefolgert, dass ein Ladungstransfer zwischen der Monolage und dem Substrat stattfindet und durch die zusätzlichen Ladungen im System die Exzitonen andere optische Eigenschaften zeigen [228].

Außerdem wurde gezeigt, dass sich die Photolumineszenz von MoS₂ Monolagen und Bilagen unterscheidet, je nachdem, ob ein freistehender Film oder ein aufliegender Film untersucht wurde [230]. Die energetische Position der maximalen PL-Intensität ist für die freistehende Monolage um 65 meV blau verschoben im Vergleich zur aufliegenden Monolage. Zusätzlich wird bei der freistehenden Monolage der Emissions-Peak asymmetrisch [230]. Auch dieser Effekt wurde auf Dotierung der Monolage durch das sonst vorhandene Substrat zurückgeführt.

3.2.5. Exzitonen in 2D TMDs

Die 2D Natur von Monolagen und TMDs aus einigen wenigen Lagen spielt eine sehr wichtige Rolle für die Eigenschaften der Exzitonen in solchen Materialien. Die außergewöhnlich große Exzitonen-Bindungsenergie in TMDs bildet eine geeignete Plattform für sowohl grundlegende Studien als auch neue Anwendungen.

Ein Exziton ist ein Quasiteilchen, das einen gebundener Zustand, welcher durch ein ins Leitungsband angeregtes Elektron mit einem Loch im Valenzband durch Coulomb Wechselwirkung gebildet wird, repräsentiert [231]. Abhängig vom Exzitonen-Radius und der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch können Exzitonen in Festkörpern in zwei Klassen unterteilt werden. In Materialien mit einer kleinen Dielektrizitätskonstante, wie zum Beispiel Ionen-Kristalle, sind das Elektron und das Loch eng aneinander gebunden und befinden sich innerhalb derselben Einheitszelle oder in zwei direkt benachbarten Einheitszellen. Solche Exzitonen werden Frenkel-Exzitonen genannt und haben eine typische Bindungsenergie im Bereich von 0,1-1 eV. Frenkel-Exzitonen werden normalerweise in ionischen Kristallen und organischen Molekulkristallen, die aus aromatischen Molekülen aufgebaut sind, gefunden. Im Vergleich dazu ist die Dielektrizitätskonstante in Monolagen groß. Dadurch reduziert die starke Abschirmung des elektrischen Feldes der Valenzelektronen die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern der Exzitonen. Daraus ergibt sich ein Exzitonen-Radius, der viel größer ist als der Gitterabstand. Folgedessen kann der Effekt des Gitterpotentials in die effektiven Massen von Elektronen und Löchern eingebunden werden. Solche Exzitonen werden normalerweise Wannier-Exzitonen oder auch Wannier-Mott Exzitonen genannt. Wegen der geringeren Masse und der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung liegt die Bindungsenergie von Wannier-Exzitonen normalerweise in der Größenordnung von etwa 0,01 eV.

Wird die Konzentration an Exzitonen erhöht, können sich auch Komplexe aus vier Partikeln (zwei Elektronen und zwei Löcher) bilden [167], [232] (siehe Abbildung 36(a)). Solche Komplexe werden Biexzitonen genannt oder Exziton-Moleküle. In TMDs besitzen Biexzitonen Bindungsenergien, die um mehr als eine Größenordnung höher sind als in herkömmlichen Quantenfilmstrukturen.

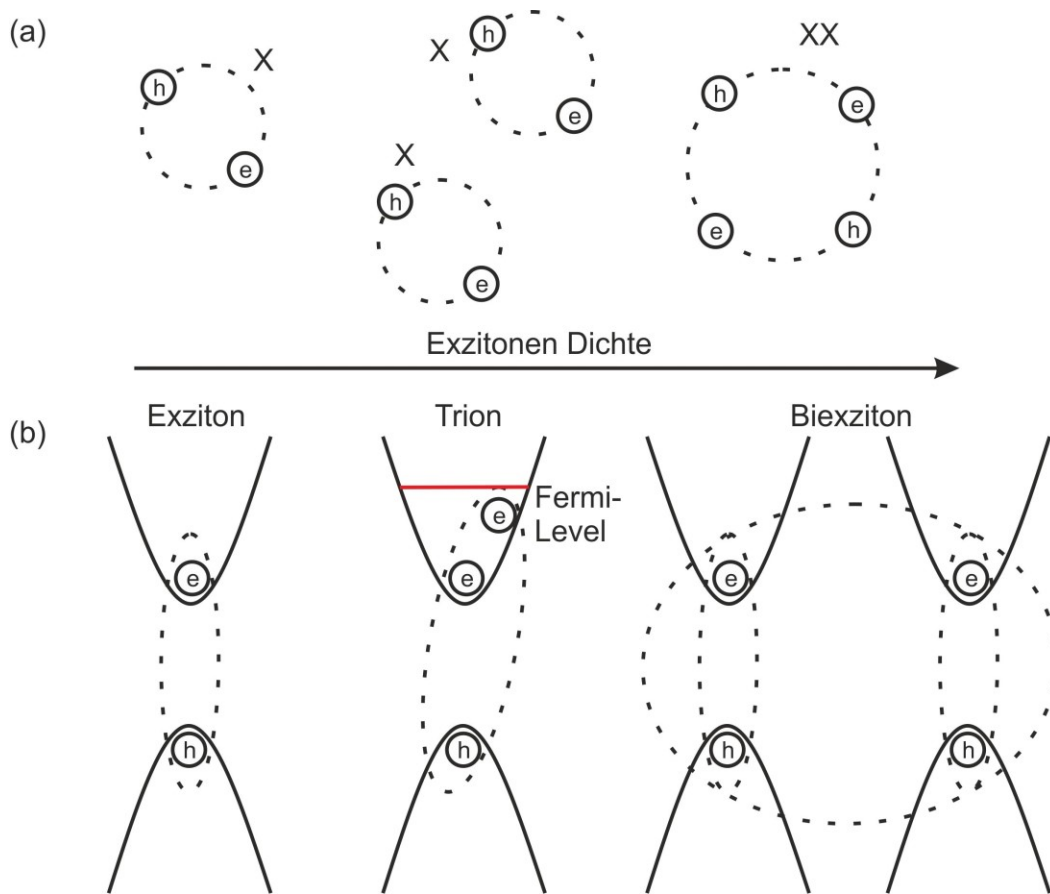


Abbildung 36 Biexzitonen und Trionen (a) Schematische Darstellung der Formation von Biexzitonen; (b) Schematische Darstellung eines Exzitons und Trions im Zwei-Bänder-Modell [233].

Neben neutralen Quasi-Partikeln (wie Exzitonen und Biexzitonen), können sich auch geladene Quasipartikel bilden. Geladene Quasipartikel bestehen aus drei Teilchen und werden Trionen genannt (siehe Abbildung 36(b)). Trionen können sich entweder aus zwei Elektronen und einem Loch bilden und werden dann negative Trionen genannt, oder an ihrer Bildung sind zwei Löcher und ein Elektron beteiligt. Im zweiten Fall werden sie positive Trionen genannt.

Neben der Dielektrizitätskonstante des Materials hängt die Bindungsenergie eines Exzitons stark von der Dimension α des Systems ab. Im allgemeinen Fall eines αD Raumes ist die Exziton-Bindungsenergie nach [234] über folgende Gleichung gegeben:

$$E_n = -\frac{E_0}{\left(n + \frac{\alpha - 3}{2}\right)^2}$$

81

Dabei ist n die Hauptquantenzahl und E_0 ist Rydberg-Konstante des Exzitons. In Abwesenheit von dielektrischen Effekten ergibt sich für 2D Systeme eine Exziton-Bindungsenergie, die um einen Faktor 4 größer ist als in 3D Systemen. Im Grenzfall einer atomar dünnen Schicht ist die dielektrische Abschirmung zusätzlich dadurch reduziert, dass die Linien des elektrischen Feldes, die das Elektron mit dem Loch verbinden, aus der Schicht heraus reichen (siehe Abbildung 37 (b)). Experimentell wurde die Vergrößerung

der Exziton-Bindungsenergie in TMD Monolagen durch die sehr verschiedenen dielektrischen Umgebungen außerhalb der Probe zum Beispiel in [235] beobachtet.

Grundlegende exzitonische Eigenschaften von einer dünnen 2D Schicht unterscheiden sich fundamental von denen eines dreidimensionalen Halbleiters desselben Materials. Der Ursprung dieses Verhaltens im Realraum ist schematisch in Abbildung 37 (a) Festkörper und (b) Monolage gezeigt. Im Gegensatz zum Festkörper sind die Elektronen und Löcher, die ein Exziton in einer Monolage bilden, beschränkt auf eine Ebene. Außerdem erfahren sie eine reduzierte Abschirmung durch die Änderung der dielektrischen Umgebung. Diese Effekte haben, wie in [236] beschrieben, zwei weitreichende Folgen auf die elektronischen und exzitonischen Eigenschaften eines Materials (siehe Abbildung 37 (c)). Die Quasi-Teilchen Bandlücke vergrößert sich in einer Monolage und durch die verbesserte Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch wird erwartet, dass sich die Exziton-Bindungsenergie erhöht.

Als eine Konsequenz haben Exzitonen in Materialien mit einer niedrigen Dimension, wie zum Beispiel TMDs, sowohl Wannier-Charakter als auch Frenkel-Charakter. So sind die Exzitonen zum Beispiel eher groß (Wannier-artig) aber stark gebunden (Frenkel-artig). Der in [237]; [238] und [239] berechnete Bohr-Radius des Exzitons, beträgt etwa 1 nm. In [240] wurde MoS₂ untersucht und sein effektiver Bohr-Radius auf 9,3 Angström in einer Monolage und auf 13,0 Angström in einer Bilage bestimmt. Dabei wurden effektive Exziton-Bindungsenergien von 0,224 und 0,106 eV für Monolage und Bilage bestimmt, welche zu einer Bindungsenergie des jeweiligen Grundzustandes von 0,897 eV und 0,424 eV führen.

Die dielektrische Funktion in TMDs ist groß genug, um die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktion zu erlauben, so dass sie sich über einige Nanometer ausdehnt. Gleichzeitig führt die schlechte Abschirmung im Vakuum oder der dielektrischen Umgebung zu großen Bindungsenergien. Exzitonisch gebundene Zustände spielen durch ihre starke räumliche Lokalisierung und ihre reduzierten Abschirmeffekte im Vergleich zu 3D Materialien häufig eine wichtige Rolle für die optischen Eigenschaften von Materialien mit niedriger Dimension [241]. Zudem ist die exzitonische Wellenfunktion im Impulsraum lokalisiert.

In einem zweidimensionalen System mit einer Bandlücke und dipolerlaubten Übergängen zwischen den Bändern verhält sich die optische Absorption in einem nicht-interagierenden Limit (zum Beispiel unter Vernachlässigung der Coulomb-Wechselwirkung) wie eine Stufenfunktion. Starke Elektronen-Loch-Wechselwirkungen verschieben einen großen Anteil des Spektrums rot. Dies führt zu einem qualitativ anderen Spektrum mit einer Serie an neuen exzitonischen Zuständen unterhalb der Bandlücke der Quasipartikel (siehe Abbildung 37 (c)) [188].

In einem 2D Quantenfilm eines herkömmlichen Halbleiters ist die Elektronen-Loch-Wechselwirkung eher schwach [188]. Dadurch kann durch die Bestimmung der Energiedifferenz zwischen dem ersten exzitonischen Peak und der Bandkantenabsorption die Exzitonen-Bindungsenergie bestimmt werden. Die Exzitonen-Bindungsenergie hat in solchen Systemen normalerweise einen Wert von einigen zehn meV und ist anfällig gegen dielektrische Abschirmung oder Linienverbreiterung mit steigender Temperatur. Gleichzeitig zeigten Experimente an Monolagen TMDs wie zum Beispiel MoS₂ keine Absorptionskante ([205], [206]). Stattdessen wurden zwei Absorptionspeaks gefunden, die von der Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufen werden. Diese gehören zu zwei stark gebundenen Exzitonen (A und B Exziton), die durch vertikale Übergänge am K bzw. K' Punkt entstehen [188].

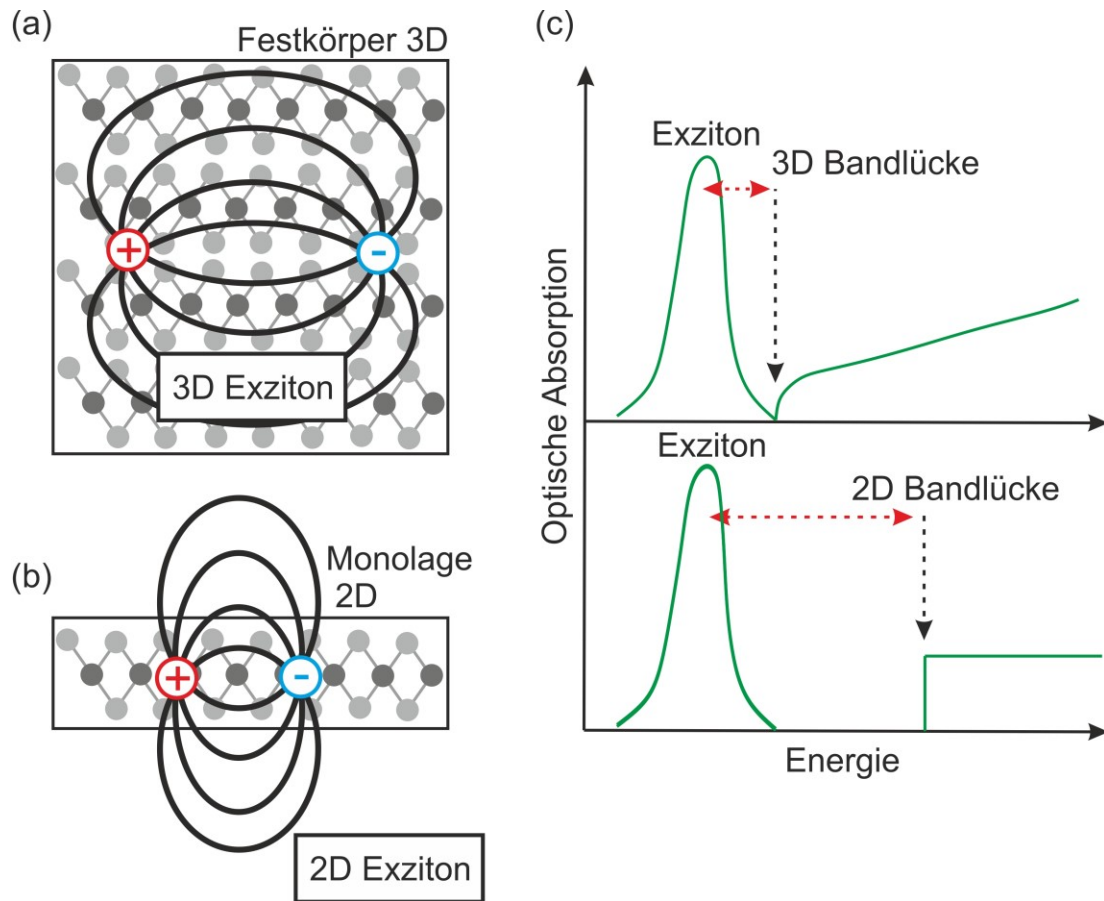


Abbildung 37 Realraumdarstellung von Elektronen und Löchern, die zu einem Exziton gebunden sind, in (a) einem Festkörper und (b) einer quasi-zweidimensionalen Monolage. (c) Auswirkung der Dimension auf die exzitonischen und elektronischen Eigenschaften, Schematische Darstellung der optischen Absorption nach [236]. Beim Übergang von 3D zu 2D wird erwartet, dass sowohl die Exzitonen-Bindungsenergie als auch die Bandlücke größer wird (gestrichelte rote Linie).

Es wurde festgestellt, dass die Exzitonen-Bindungsenergie schwächer wird, wenn ein schwereres Chalkogen verwendet wird, was mit einem Anstieg der dielektrischen Abschirmung erklärt wurde [242]. Gleichzeitig ist die Energiedifferenz zwischen den Exzitonen größer in WX₂ Materialien als in MoX₂ Materialien [242].

Die Herausforderung bei der experimentellen Bestimmung der Exzitonen-Bindungsenergie in 2D TMDs mittels linearer optischer Methoden, die normalerweise für Festkörperhalbleiter und konventionelle Halbleiter-Quantenfilme verwendet werden, besteht in der Identifikation des Beginns von Band-zu-Band Übergängen im optischen Absorptions- oder Emissionsspektrum. Wie in [243] gezeigt, konnte ein solches Einsetzen von Band-zu-Band Übergängen in 2D TMDs nicht beobachtet werden. Eine Alternative zu dem herkömmlichen Vorgehen stellt die Bestimmung der angeregten exzitonischen Zustände dar. Aus dem energetischen Abstand dieser angeregten Zustände kann mithilfe eines Modells die Bindungsenergie berechnet werden. In einem einfachen 2D Wasserstoffmodell in dem ein Elektron-Loch-Paar in 2D durch ein Coulomb-Potential miteinander wechselwirkt, wird das Energiespektrum als wasserstoffartige Rydberg-Serie bezeichnet. Messungen des 1s und 2s/2p Zustandes erlauben es, die Exzitonen-Bindungsenergie in einem 2D Wasserstoffmodell (im Gegensatz zu Festkörper-Exzitonen im 3D Material) zu bestimmen.

Die Eigenschaften von Exzitonen in WS₂ Monolagen und mehrlagigem WS₂ wurden experimentell und theoretisch in [236] untersucht. Dabei wurde nicht nur das Exziton im Grundzustand vermessen, sondern die Serie angeregter exzitonischer Zustände (Rydberg-Serie) charakterisiert. In [236] wurde WS₂ als zu untersuchendes Material gewählt, da hier durch die große Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen A und B Exziton (etwa 0,4 eV) es ermöglicht, das bei der niedrigeren Energie liegende Exziton ohne eine Störung von höher liegenden Übergängen zu untersuchen. Um die Exziton-Eigenschaften experimentell zu bestimmen, wurde die Rydberg-Serie studiert. Es wurden also die angeregten Zustände des gebundenen Elektronen-Loch Paares untersucht, welche in Analogie zur Wasserstoffserie als 2s, 3s und so weiter bezeichnet werden. Der energetische Abstand von diesen Resonanzen entspricht der wasserstoffartigen Abfolge von Wannier-artigen Exzitonen. Zusätzlich ist die Kopplung von den angeregten Zuständen an Licht reduziert auf den Hauptübergang. Ihre spektrale Gewichtung sinkt also mit ansteigender Quantenzahl.

Experimentell wurde der Reflexionskontrast einer WS₂ Monolage in [236] bei 5 K nach folgender Gleichung bestimmt:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_{Probe} - R_{Substrat})}{R_{Substrat}} \quad 82$$

Das $\frac{\Delta R}{R}$ -Spektrum zeigt einige ausgeprägte Peaks, welche dem A, B und C Exziton zugeordnet werden können. Ein kleines zusätzliches Merkmal zeigt sich auf der niederenergetischen Seite des A Exzitons, welches einem geladenen Exziton oder auch Trion zugeschrieben wurde mit einer Bindungsenergie von 20-30 meV. Chernikov et al. [236] konzentrierten ihre Untersuchungen auf die Eigenschaften des A Exzitons, welche mit der fundamentalen Bandlücke des Materials zusammenhängen. Um die schwächeren Signaturen der höher liegenden exzitonischen Übergänge besser hervorzuheben, haben die Autoren die Ableitung des Reflexionskontrastes $\frac{d}{dE} \frac{\Delta R}{R}$ in dem betreffenden Bereich gezeigt. Auf der höherenergetischen Seite des 1s Exziton-Grundzustandes zeigten sich deutlich einige zusätzliche Ausschläge, welche als 2s, 3s, 4s und 5s Zustand des A Exzitons identifiziert werden konnten. Um die Exziton-Bindungsenergie zu kalkulieren, muss zuerst die Quasiteilchen-Bandlückenenergie, welche der Energie eines separierten Elektron-Loch-Paares entspricht, bestimmt werden. Auf der einfachsten Stufe, wenn ein Elektronen-Loch-Paar nur durch ein anziehendes Coulomb-Potential wechselwirkt, formt sich eine Serie von Rydberg-artigen Zuständen, welche mit dem Wasserstoff-Modell vergleichbar sind. Es wurde gezeigt, dass sich die Exziton-Bindungsenergie im Falle eines 2D Systems sehr viel schwächer mit der Quantenzahl n ändert, was eine einfache Anpassung der Daten mit dem Wasserstoff-Modell verhindert. Durch das Anpassen der Daten wurde eine Bandlücke der Quasiteilchen von 2,41 eV bestimmt, welche zu einer Exzitonen-Bindungsenergie von 0,32 eV führt. Das hier gefundene nicht Rydberg-artige Verhalten der angeregten exzitonischen Zustände passt gut zu den theoretischen Voraussagen [239]. Auch für MoS₂ wurde eine Rydberg Serie für das A Exziton im Energiespektrum beobachtet [243], [244].

In [245] wurden ebenfalls exzitonische Effekte in WS₂ Monolagen mittels Zweiphotonen Anregungsspektroskopie untersucht. Es wurde festgestellt, dass das Brechen der Rotations- und Inversionssymmetrie, welche durch die Kristall-Struktur hervorgerufen wird, und die räumliche Abhängigkeit der Abschirmung dazu führt, dass die Energie und Symmetrie der Zustände im Vergleich zu einer 2D Rydberg-Serie modifiziert werden. Für exzitonische Zustände mit einer im Vergleich zu der Größe der

Einheitszelle sehr großen Elektron-Loch-Wellenfunktion, kann die Gleichheit mit der 2D Rydberg-Serie für einzelne exzitonische Zustände bestehen bleiben.

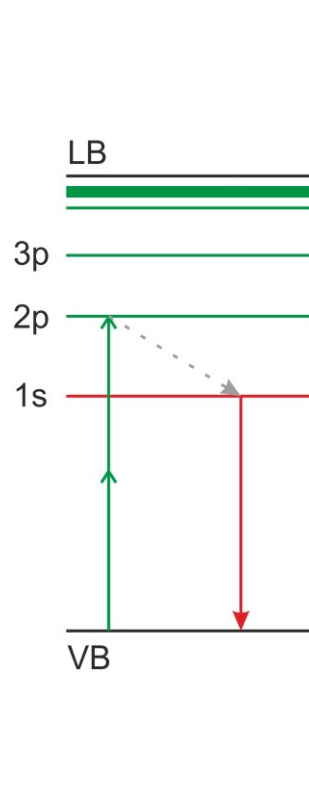


Abbildung 38 Schematische Darstellung eines Photolumineszenz-Prozesses in einer Monolage WS₂ unter Zwei-Photonen Anregung. Durch eine Zwei Photonen Anregung werden Elektronen in einen dunklen Exzitonen-Zustand mit ungerader Parität (doppelter grüner Pfeil) angehoben. Anschließend erfährt das Exziton eine schnelle Relaxation in seinen Grundzustand (gestrichelter grauer Pfeil) und rekombiniert unter Emission eines Photons (roter Pfeil). Die Zwei-Photonen-Auswahlregeln ersetzen die Auswahlregeln für einen Ein-Photonen Übergang vollkommen und führen zu einem angeregten exzitonischen Zustand. P-Zustände sind grün und s-Zustände rot dargestellt.

Einfallende Photonen können ein elektronisches System von dem Grundzustand in einen angeregten Zustand anheben (siehe Abbildung 38). Es muss angemerkt werden, dass neben der Energieerhaltung die Auswahlregeln für einen solchen Übergang von der Symmetrie des Endzustandes abhängen. Für eine solche Betrachtung muss die Parität des Endzustandes betrachtet werden. Der Parität liegt eine Raumspiegelung zugrunde, die nach Auswahl eines Punktes als Koordinatenursprung durch einen Vorzeichenwechsel in jeder der drei Ortskoordinaten dargestellt wird:

$$(x, y, z, t) \rightarrow (-x, -y, -z, t)$$

83

Die Zeit t bleibt dabei unverändert. Eine gerade Parität bezeichnet dabei ein spiegelsymmetrisches System, während bei einer ungeraden Parität eine physikalische Größe bei gleichbleibendem Betrag lediglich ihr Vorzeichen wechselt. Für ein System mit dipolerlaubten Übergängen zwischen den Bändern kann ein Ein-Photonen Übergang nur Zustände mit einer geraden Parität erzeugen. Ein Zwei-Photonen Übergang erreicht hingegen einen Endzustand mit ungerader Parität. Zwei-Photonen Resonanzen werden manchmal auch exzitonische Dunkelzustände genannt, da sie in einem linearen optischen Spektrum nicht auftauchen.

Die durch Zwei-Photonen induzierte Lumineszenz wurde in [245] untersucht und ein komplettes Zwei-photonen Spektrum wurde aufgenommen, indem die anregende Laserenergie durchgestimmt wurde. Zwei wichtige Resonanzen bei 2,28 eV und 2,48 eV tauchten auf, welche den zwei dunklen Exziton-Zuständen zugeschrieben wurden. Daraus konnte der 1s-2p und der 1s-3p Abstand ermittelt werden, welche sich zu 0,24 eV und 0,44 eV ergaben. Der außergewöhnlich große 1s-np ($n = 2, 3, \dots$) Abstand deutet darauf hin, dass die Exziton-Bindungsenergie, welche als Abstand zwischen dem 1s Grundzustand und der Kante des Leitungsbandes definiert ist, größer als 0,44 eV sein muss.

In [152] wurde mit linearen und nichtlinearen optischen Studien der angeregte Exzitonen-Zustand und die Exziton-Bindungsenergie von WSe₂ Monolagen untersucht. Die linearen Absorptionsmessungen zeigten bis zu fünf s-Zustände vom A Exziton, gemessen bei Raumtemperatur. Zwei-Photonen Photolumineszenz wurde zur Untersuchung der p-Zustände und zur direkten Vermessung der Bandkantenenergie verwendet. Dabei ergab sich eine Bandkantenenergie von 2,02 eV und eine Exzitonen-Bindungsenergie von 0,37 eV.

In [246] und [168] wurden die exzitonischen Resonanzen von WSe₂ Monolagen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die PL-Intensität mit der Temperatur ansteigt. Es wurde vermutet, dass dieses ungewöhnliche Verhalten auf dunkle Exzitonen zurückzuführen ist, welche unterhalb der hellen Exziton-Zustände lokalisiert sind.

Die Autoren von [168] untersuchten den physikalischen Ursprung von diesen dunkeln Zuständen. Dabei starteten Sie mit dem Charakter des relevanten Bandes in WSe₂ Monolagen und berücksichtigten dabei, dass das Aufspalten des Leitungsbandes je nach verwendetem TMD variiert. Für WX₂ haben Elektronen im unteren Leitungsband einen Spin der entgegengesetzt zu dem der Elektronen im oberen Leitungsband ist. Im Gegensatz dazu haben in MoX₂ Monolagen Elektronen im oberen und unteren Leitungsband denselben Spin [247]; [248] und [249]. Zusätzlich wurden die Energien der unterschiedlichen möglichen exzitonischen Zustände bestimmt. Dabei wurde der Spin und Tal Freiheitsgrad am K bzw. K' Punkt berücksichtigt. Wegen der großen Spin-Aufspaltung des Valenzbandes müssen für die Emission des A Exzitons nur photo-angeregte Löcher einbezogen werden, die im oberen Valenzband angesiedelt sind. Zur selben Zeit gibt es für die photo-angeregten Elektronen vier mögliche Zustände (zwei Täler und zwei Spins). Daraus resultieren insgesamt acht verschiedene unterschiedliche Exzitonen. Unter ihnen sind zwei helle Exzitonen zum Beispiel Singulett-ähnliche Exzitonen innerhalb eines Tals und sechs dunkle Exzitonen zum Beispiel Triplett-ähnliche Exzitonen innerhalb eines Tals und alle Exzitonen zwischen den zwei Tälern. Für WSe₂ mit der oben beschriebenen Aufspaltung des Leitungsbandes sind die Triplett-artigen Exzitonen zwischen den Tälern und die Singulett-artigen Exzitonen innerhalb eines Tales entartet und haben die niedrigste Energie, wie schematisch in Abbildung 39 dargestellt.

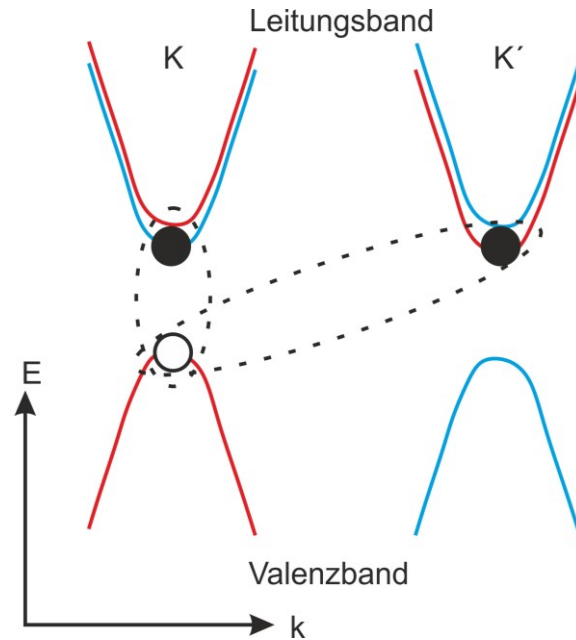


Abbildung 39 Schematische Darstellung der Valenz- und Leitungsbandstruktur für WSe₂ Monolagen. Blau und Rot deuten die zwei möglichen Spin-Zustände eines Elektrons bzw. Loches an. Die Aufspaltung des Leitungsbandes ist verantwortlich für die dunklen Exzitonen-Zustände. Durch die gestrichelten Linien sind die Exzitonen mit der niedrigsten Energie markiert. Die dunklen Exzitonen innerhalb eines Tals, bei denen sowohl das Loch wie auch das Elektron denselben Spin haben und die dunklen Exzitonen zwischen den zwei Tälern, bei denen Loch und Elektron Spins in unterschiedliche Richtungen besitzen [168].

Auf WS₂ hat die Änderung der dielektrischen Umgebung keinen Einfluss [245]. Ein anderes Ergebnis wurde in [116] für MoS₂ Monolagen vorgestellt, wo der Einfluss der dielektrischen Konstante der Umgebung auf das Verhalten der Exzitonen systematisch untersucht wurde. Um Dotierung oder Verspannungseffekte, die beim Herstellungsprozess entstanden sind oder einen Gitterversatz zwischen MoS₂ und dem Dielektrikum verhindern, wurden nicht-ionische Lösungen als dielektrische Umgebung verwendet. Diese Lösungen besaßen eine dielektrische Konstante, die zwischen 2 und 33 variierte. Die energetische Position von A⁻ Trion, A Exziton und B Exziton wächst mit steigender dielektrischer Konstante der Umgebung an [116]. Wenn die dielektrische Konstante einen Wert von 18 überschreitet, sättigte diese Blau-Verschiebung. Die Verschiebung des A⁻ Trion war schneller als die des A Exzitons. Die Intensität der PL-Peaks erhöhte sich ungefähr exponentiell als Funktion der dielektrischen Konstante der Umgebung. Die Peak-Intensität des A⁻ Trion erhöhte sich etwa um das 4fache, die Intensität des A Exzitons um das 20fache und die des B Exzitons nur um das 2fache. Bei den Untersuchungen wurde besonders darauf geachtet, andere Faktoren, die einen Elektron-zu-Photon Übergang beeinflussen können, zu minimieren. Solche Faktoren können zum Beispiel die Temperatur, mechanische Verspannungen, Dotierung oder Interferenzeffekte sein. Die elektronische Bandlücke und die Exzitonen-Bindungsenergie sind in MoS₂ im Vakuum relativ groß und verkleinern sich relativ schnell mit steigender dielektrischer Konstante der Umgebung. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich das Intensitätsverhältnis von Exzitonen und Trionen je nach dielektrischer Umgebung ändert.

Die Dynamik von Exzitonen wurde in verschiedenen Studien untersucht und die wichtigsten Ergebnisse sollen im Anschluss vorgestellt werden. Effekte, die durch die Spin-Bahn-Wechselwirkung hervorgerufen werden, werden in einem späteren Kapitel diskutiert (Kapitel 3.2.6).

Die Dynamik von Exzitonen in atomar dünnen MoS₂ Schichten wurde in [250] mittels Anrege-Abfrage Spektroskopie untersucht. Es wurden spektral- und zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die Interaktion der beiden wichtigsten Exzitonen der direkten Bandlücke (A und B Exziton) zu untersuchen. Die beiden Exzitonen zeigten stark korrelierte inter-exzitonische Dynamik, in welcher die kurzzeitig blauverschobene exzitonische Absorption der Wechselwirkung zwischen A und B Exziton zugeschrieben wurde. Die komplizierte spektrale Antwort wurde durch die Verbreiterung der Linien durch Kollisionen von Exzitonen erklärt, wo die Verbreiterung der Linie des B Exzitons die Amplitude der spektralen Antwort des A Exzitons verkleinerte. Die resonante Anregung des B Exzitons zeigt, dass inter-exzitonische Streuung eine wichtigere Rolle bei der Verbreiterungs-Kinetik in MoS₂ spielt als Streuung an freien Ladungsträgern.

In den Arbeiten von Korn et al. [251], postulieren die Autoren, dass bei niedrigen Energien und tiefen Temperaturen eine PL messbar ist. Die gemessene PL wurde einem exzitonischen Zustand zugeschrieben. Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Messungen (TRPL) zeigten, dass die PL auf einer Zeitskala von ps bei tiefen Temperaturen abklingt, sich bei hohen Temperaturen jedoch eine langlebige Komponente entwickelt.

Die Exziton-Dynamik in MoS₂-Monolagen und -Schichten aus einigen Lagen MoS₂ im Vergleich zum 3D-Festkörper wurde in [252] untersucht. Monolagen und Schichten aus einigen wenigen Lagen MoS₂ zeigen einen sofortigen Anstieg der Photolumineszenz (innerhalb von 500 fs), innerhalb der Pulsbreite des anregenden Lasers, gefolgt von einem multiexponentiellen Zerfall. Festkörper-Kristalle verhalten sich völlig anders. Nach Anregung zeigen sie einen biexponentiellen Anstieg der PL mit einer Anstiegszeit von 1,8 bis 20 ps gefolgt von einem monoexponentiellen Abfall. Der multiexponentielle Zerfall der Photolumineszenz der Monolage deutet darauf hin, dass mehr als ein Relaxationsprozess an der PL beteiligt ist. Da die schnellste Zerfallszeit sehr schnell ist und keine starke Abhängigkeit von der Pumpdichte zeigt, wurde Exziton-Exziton-Annihilation als möglicher Prozess ausgeschlossen und die schnelle Zerfallszeit τ_1 wurde dem Einfangen von Exzitonen an Oberflächenzuständen zugeschrieben. Die mittlere Zerfallskonstante τ_2 wurde der Ladungsträger-Phononen-Streuung zwischen den Bändern zugeschrieben und ist sowohl in Monolagen wie auch in Schichten aus einigen wenigen Lagen MoS₂ stark von der Temperatur abhängig [252]. Die langsamste Zerfallszeit τ_3 , die im Bereich von einigen 100 ps liegt, wurde einer direkten Elektron-Loch Rekombination zwischen den Bändern zugeschrieben. Die direkte Elektronen-Loch-Rekombination ist deutlich schneller als die indirekte Rekombinationszeit aus dem Festkörper.

In [253] und [157] wurde die Exziton-Dynamik in WSe₂ Monolagen und Schichten aus einigen wenigen Lagen WSe₂ untersucht. In Monolagen wurde dabei ein kompliziertes Verhalten beobachtet. Zwei individuelle Komponenten wurden aus den Resultaten der TRPL-Messungen abgeleitet, welche gut mit einer biexponentiellen Funktion angepasst werden konnten. Beide Zeitkonstanten wuchsen mit steigender Temperatur an und fallen bei einem weiteren Anstieg der Temperatur auf über 260 K plötzlich ab. Die kurze Abklingzeit ändert sich von 20 ps bei 130 K auf 60 ps bei 260 K und die langlebige Komponente änderte sich von 70 ps bei 130 K auf 250 ps bei 260 K. In WSe₂ Bilagen können sowohl Exzitonen eines direkten Übergangs wie auch eines indirekten Übergangs beobachtet werden [253]. Die Rekombinationszeiten dieser Übergänge sind sehr unterschiedliche.

Mehrere Gruppen haben unabhängig voneinander von der Exziton-Exziton-Annihilation (EEA) berichtet [254], [255] und [256]. In [256] wurde festgestellt, dass sich die PL von WSe₂ nichtlinear verhält und dass bei hohen Anregungsdichten eine starke, sehr schnelle Komponente im PL-Signal auftaucht. Insbesondere zeigt

sich ein nichtlineares Sättigungsverhalten der Exziton PL mit steigender Anregungsdichte und Exziton-Diffusion über lange Strecken (einige Mikrometer) wurde beobachtet. Des Weiteren wurde festgestellt, dass zwar die PL-Intensität mit steigender Anregungsdichte zunimmt, aber die relative PL-Intensität, wenn also das Spektrum auf seine dazugehörige Anregungsdichte normiert wird, sinkt. Dies deutet auf ein starkes Sättigungsverhalten der PL-Spektren in Abhängigkeit der Anregungsleistung hin. Die Form des PL-Spektrums bleibt unverändert zwischen sehr schwacher Anregung und starker Anregung, was darauf hindeutet, dass die Bildung von Trionen oder an Defekten gebundenen Exzitonen auch bei hohen Anregungsdichten vernachlässigt werden kann. Um das starke nichtlineare Verhalten der PL zu verstehen, wurden zeitaufgelöste PL-Messungen an WSe₂ Monolagen bei verschiedenen Anregungsleistungen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sich bei niedrigen Anregungsleistungen ($<0,03 \mu\text{J}/\text{cm}^2$) die Form der PL-Transiente nicht ändert, aber bei der Verwendung von hohen Anregungsleistungen erscheint eine schnelle Zerfallskomponente, die mit steigender Anregungsleistung immer deutlicher hervortritt. Die schnelle Zerfallskomponente und das daraus resultierende nichtlineare Verhalten der PL-Abklingzeit wurde der Exziton-Exziton Annihilation zugeschrieben [256].

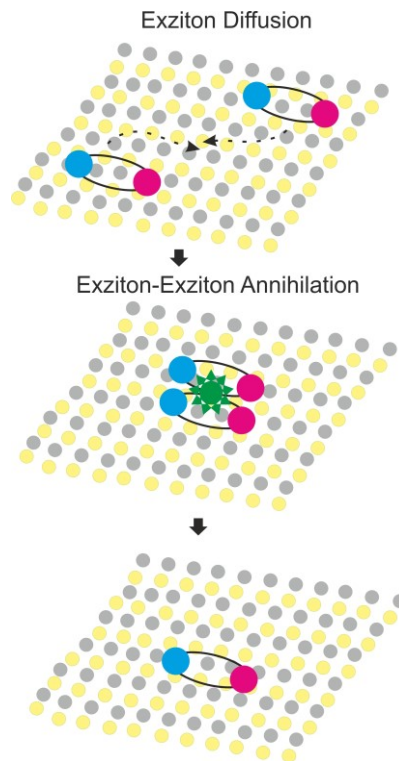


Abbildung 40 Schematische Darstellung der diffusions-assistierten Exziton-Exziton Annihilation (EEA) in einem atomar dünnen Schichtmaterial. Die Exzitonen diffundieren über eine relativ weite Distanz zueinander und treffen dann aufeinander. Dabei wird ein Exziton nichtstrahlend in den Grundzustand relaxiert.

Die Diffusions-assistierte EEA wurde als Mechanismus vorgeschlagen, um das Auftreten des schnellen Exziton-Abklingens mit steigender Anregungsleistung zu erklären. Abbildung 40 zeigt eine schematische Darstellung der diffusions-assistierten EEA. EEA tritt mit einer Wahrscheinlichkeit von P_{EEA} auf. Eines der an der EEA beteiligten Exzitonen wird dabei nichtstrahlend in seinen Grundzustand relaxiert, wenn zwei Exzitonen, die über eine weite Distanz diffundiert sind, aufeinandertreffen.

Ähnliche Ergebnisse wurden in [254], [255] und [257] für MoS₂ und MoSe₂ vorgestellt.

Um die Annahme der Exziton-Exziton Annihilation bei Raumtemperatur aus experimentellen Daten zu ermitteln, müssen diese mit einer Ratengleichung angepasst werden, die um einen quadratischen Term erweitert wird, der durch die Exziton-Exziton-Annihilation beschrieben wird. Eine solche Gleichung nennt sich auch bimolekulare Funktion. Dafür wird die folgende differentielle Gleichung benutzt [258]:

$$\frac{dN}{dt} = G(t) - \frac{N}{\tau} - \beta N^2 - \gamma \frac{N^2}{\tau^d} \quad 84$$

Sie beschreibt den Zerfall unter Miteinbeziehung der Annihilation. Der erste Term stellt die Rate der Generation der Exzitonen durch die femtosekunden Laser-Pulse dar. Er hat die Form:

$$G(t) = \frac{\alpha P \lambda}{2\pi r^2 h c} \frac{N_{gr} - S(t)}{N_{gr}} \frac{\exp\left(-\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma_t^2}\right)}{\sqrt{2\pi\sigma_t^2}} \quad 85$$

Dabei ist P die Anregungsenergie, α stellt den ungesättigten Absorptionskoeffizienten dar, λ ist die zur Anregung verwendete Wellenlänge, r ist der Gauß-Radius des anregenden Laserstrahls und $S(t)$ stellt die Zahl der Exzitonen dar, die zwischen der Zeit t und t_0 generiert wurden, wobei t_0 die zeitliche Null darstellt. N_{gr} ist die initiale Dichte der Grundzustände und σ_t die Breite des anregenden Laserpulses [258]. Um $S(t)$ zu berechnen, wurde folgende Gleichung genutzt:

$$S(t + dt) = G(t)dt \quad 86$$

Der Generationsterm $G(t)$ beachtet die Gaußverteilung des anregenden Laserstrahls sowohl im Raum wie auch in der Zeit.

Der zweite Term der Gleichung beschreibt die strahlende Rekombination von Exzitonen mit der Zeitkonstante τ , welche die Exzitonen-Lebenszeit beschreibt (Abbildung 41). Diese Zeitkonstante wird für die theoretische Anpassung experimentell aus den PL-Transienten bei der kleinsten Anregungsdichte gewonnen. Die letzten beiden Terme der Gleichung beschreiben die durch Kollisionen verursachte bimolekulare Annihilation, sowie die langreichweitige zeit-abhängige bimolekulare Annihilation (Abbildung 41). β bezeichnet dabei die diffusions-limitierte bimolekulare Annihilationsrate, γ die langreichweitige bimolekulare Annihilationsrate und d ist eine Konstante, die durch die Dimension und die Unordnung des Systems gegeben ist und in den Fitparametern beachtet wurde. Die allgemeingültige Form des dritten Terms beinhaltet eine zeitliche Abhängigkeit, jedoch kann diese vernachlässigt werden, da die typische Diffusionslänge in einem solchen System größer ist als die Ausdehnung des Exzitons. Der vierte Term hingegen besitzt eine explizite zeitliche Abhängigkeit. Diese zeitliche Abhängigkeit wurde durch resonante Energietransfer-Prozesse eingeführt und steht für die dispersive Natur der Transfer-Prozesse in einem zufälligen Ensemble von Donator- und Akzeptormolekülen, die zu einem nicht markovian-artigen Schwund von Akzeptoren in der Nähe von Donatoren führt. Die genaue zeitliche Abhängigkeit, die durch den Exponenten d beschrieben wird, variiert mit der räumlichen Verteilung von Akzeptoren und Donatoren. Trotzdem können auch andere Faktoren wie zum Beispiel Unordnung zu einer Leistungsabhängigkeit der Transferrate führen.

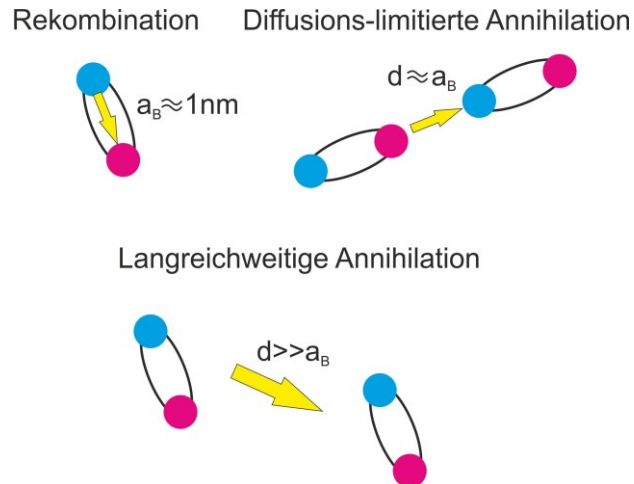


Abbildung 41 Schematische Darstellung der Prozesse, die mit der bimolekularen Funktion beschrieben werden. Oben links: strahlende Rekombination von Exzitonen, oben rechts: Kollisionen verursachte bimolekulare Annihilation, unten: langreichweitige zeitabhängige bimolekulare Annihilation

In den meisten Studien werden TMD Monolagen auf verschiedenen Substraten untersucht. Die Anwesenheit eines Substrats kann ungewollte Effekte, wie zum Beispiel Abschirmung oder Unordnung, auf die Monolage haben.

Als eine Alternative zur EEA können zwei Exzitonen auch aneinander binden und sogenannte Biexzitonen bilden. Die Bildung von Biexzitonen in WSe₂ wurde in [167] vorgestellt. Hier wurde die Bindungsenergie von Biexzitonen auf 52 meV geschätzt. Die Emissionsintensität von Biexzitonen zeigt ein Plateau bei tiefen Temperaturen, wobei ein Abfall für Temperaturen oberhalb von 70 K detektierbar ist. Die beobachtete Bindungsenergie für Biexzitonen ist sehr groß im Vergleich zu vielen anderen Materialien, sie übersteigt sogar den Wert, der für III-V Quantenfilme gefunden wurde, um fast zwei Größenordnungen [223]. Die Bindungsenergie für Biexzitonen skaliert mit der Bindungsenergie für Exzitonen und wurde ebenfalls auf die Coulomb-Wechselwirkung zurückgeführt [167]. Zusätzlich wurde festgestellt, dass Biexzitonen aus zwei diskreten Exzitonen bestehen, von denen jedes einen Bohr-Radius besitzt, der gleich dem Bohr-Radius eines freien Exzitons ist (etwa 1 nm). Diese beiden Exzitonen sind mit einer Distanz, die etwa drei- bis viermal größer ist als der Bohr-Radius, aneinander gebunden [167].

Wie zuvor bereits erwähnt wurde können Quasiteilchen entweder neutral (Exzitonen) oder geladen (Trionen) sein. Während Exzitonen in TMDs typischerweise Bindungsenergien von einigen hundert meV besitzen, ist die Bindungsenergie von Trionen normalerweise um etwa eine Größenordnung kleiner. Die Bindungsenergie von Trionen ist damit jedoch immer noch um etwa eine Größenordnung größer als in herkömmlichen Halbleiterquantenfilmen [259]. In vielen Fällen können sowohl Beiträge von Exzitonen wie auch von Trionen im Photolumineszenz-Signal beobachtet werden. Das neutrale Exziton ist der Grundzustand eines ladungsneutralen Systems. Die Trionen werden nur geformt, wenn sich ein Überschuss an Ladungsträgern im System befindet. Durch den Überschuss an Ladungsträgern, welcher durch Dotierung eingestellt werden kann, kann die Intensität der Trion-Emission direkt kontrolliert werden.

3.2.6. Spin-Tal-Wechselwirkung in 2D TMDs

In 2D TMDs sind die Indizes für den Spin, sowie das Tal der Ladungsträger miteinander verknüpft. Diese Kopplung stellt eines der interessantesten Bereiche bei der Erforschung von TMD Monolagen dar.

In TMD Monolagen sind die Minima bzw. Maxima des Leitungs- und Valenzbandes, an den Ecken der 2D hexagonalen Brillouin-Zone lokalisiert. Diese Punkte werden mit K und K' bezeichnet. Diese zwei nicht-äquivalenten Täler bilden einen binären Index für Ladungsträger mit niedriger Energie. Wegen der großen Separation der Täler im Impulsraum ist der Index der Täler in TMDs robust gegen Streuung an kleinen Deformationen oder mit Phononen mit großer Wellenlänge [215].

Um den Freiheitsgrad des Tals beeinflussen zu können, braucht man messbare physikalische Größen, die zwischen dem K und dem K' Punkt unterscheiden können. Zum Beispiel sind die Spin „up“ und Spin „down“ Zustände zeitumgekehrte Bilder des jeweils anderen und können durch einen entgegengesetzten Wert des magnetischen Moments beeinflusst werden. Der Letztere ist ein Pseudovektor, der unter Zeitumkehrung eine ungerade Parität besitzt. Diese Größe erlaubt es, Spins an ein magnetisches Feld zu koppeln. Dadurch kann eine Spin-Polarisation als Magnetisierung detektiert werden [260].

Es wurden einige wichtige Unterschiede zwischen TMDs, wie zum Beispiel MoS₂-Monolagen, und Graphen gefunden [215]. Erstens ist die Inversionssymmetrie in MoS₂-Monolagen im Gegensatz zu Graphen gebrochen, was zum Tal-Hall-Effekt (engl.: „Valley Hall effect“) führen kann. Bei diesem Effekt können Ladungsträger in verschiedenen Tälern zu entgegengesetzten transversalen Ecken fließen. Voraussetzung ist ein elektrisches Feld, welches in der Ebene der Monolage angelegt wird. Zweitens kann das Brechen der Inversionssymmetrie dazu führen, dass die optischen Auswahlregeln für intraband Übergänge am K Punkt vom Tal abhängig werden. Und drittens weist MoS₂ eine sehr starke Spin-Bahn-Wechselwirkung auf, welche in den d-Orbitalen der schweren Metallatome begründet liegt.

Wichtige Konzepte, um die Physik der Täler zu verstehen, sind die Berry Krümmung (engl. „Berry curvature“) Ω und das magnetische Moment des Orbitals m . Dies sind zwei physikalische Größen, die die Berry Phase von Elektronen in Blochbändern beschreiben. Die Berry Phase tritt bei quantenmechanischen Systemen auf, wenn bei einem adiabatischen Durchlaufen eines geschlossenen Wegs im Parameterraum des Systems, das System nicht wieder an seinen Anfangszustand zurückkehrt, sondern seine Wellenfunktion einen Phasenfaktor erhält. Ω gibt Aufschluss über die anomale Geschwindigkeit senkrecht zum angelegten elektrischen Feld, während m , welches von der um sich selbst rotierenden Bewegung eines Elektron-Wellenpakets kommt, zu einer Energieverschiebung in einem magnetischen Feld führt. Sowohl Ω als auch m sind Pseudovektoren und die K und K' Täler können Werte dieser Größen mit unterschiedlichem Vorzeichen besitzen. Gleichzeitig kann K, wenn eine räumliche Symmetrie vorliegt, durch eine räumliche Inversion in K' verwandelt werden. Das Brechen der Inversionssymmetrie, wie es in TMD Monolagen vorliegt, ist also eine notwendige Voraussetzung für die K und K' Täler, um für Ω und m entgegengesetzte Werte zu zeigen [260].

In herkömmlichen Halbleitern wie beispielsweise Galliumarsenid (GaAs) formen sich Trionen und Exzitonen in der Mitte der Brillouin-Zone. In TMD Monolagen führt die Beschränkung von Elektronen und Löchern auf den K bzw. K' Punkt dazu, dass sich nur an diesen nicht-zentralen Punkten in der Brillouin-Zone Exzitonen oder Trionen bilden können.

Experimentell wurde die Tal Polarisation in MoS₂ Monolagen mittels zirkular polarisierten Lichts parallel von verschiedenen Gruppen vorgestellt [186], [261] und [262]. Dazu wurde mit links- und rechts-drehendem zirkular polarisiertem Licht eine Probe mit fast-resonanten Bedingungen bei 10 K angeregt. Die entstehende Lumineszenz entspricht den direkten Übergängen zwischen den Bändern im K bzw. K' Tal. Die Helizität der

Lumineszenz folgt genau der des anregenden Lichtes. In anderen Worten generiert rechts-drehendes zirkular polarisiertes Licht zur Anregung rechts drehende Photolumineszenz und links-drehendes zirkular polarisiertes Licht zur Anregung führt zu links drehender Photolumineszenz. Um die zirkulare Komponente eines Lumineszenz-Spektrums zu charakterisieren, wird der Grad der zirkularen Polarisation bestimmt:

$$P = \frac{(I(\sigma^+) - (I(\sigma^-)))}{(I(\sigma^+) + (I(\sigma^-)))} \quad 87$$

Dabei stellt $I(\sigma^\pm)$ die Intensität der rechts- bzw. links-drehenden zirkular polarisierten Komponente der Photolumineszenz dar. Für perfekt zirkular polarisiertes Licht ist $P = 1$. Für Lumineszenz-Spektren mit einer symmetrischen Polarisation und unterschiedlicher Helizität zur Anregung wurden Polarisationsgrade von $P = 0,32$ gefunden.

In [261] und [262] wurde gefunden, dass die Polarisation ein resonantes Verhalten zeigt. Der Polarisationsgrad fiel schlagartig ab für Anregungsenergien unter 1,8 eV und über 2,33 eV. In [262] wurde dieses Verhalten mit der Relaxation der optischen Auswahlregeln erklärt, wo nicht-resonante Anregung gleichzeitig das K und K' Tal bevölkert. Ein Abfallen der Polarisation für höhere Anregungsleistungen wurde auch in [263] festgestellt. Hier wurde er mit der Streuung an longitudinalen akustischen Phononen erklärt.

In vielen Halbleitersystemen, wie zum Beispiel GaAs Festkörper oder Heterostrukturen, wird die zirkulare Polarisation der Photolumineszenz durch zirkular polarisierte Anregung von der Spin-Polarisation von Elektronen oder Löchern hervorgerufen. Die zirkulare Polarisation der Lumineszenz ist ein Resultat der Spin-abhängigen optischen Auswahlregeln [264], [265]. In diesem Fall kann der Polarisationsgrad durch das Anlegen eines magnetischen Feldes in der Ebene reduziert werden. Dieser Effekt ist als Hanle-Effekt bekannt. In [261] wurde gezeigt, dass das Anlegen eines magnetischen Feldes von 0,65 T keinen Effekt auf den Polarisationsgrad von MoS₂ hat. Zusätzlich wurde gezeigt, dass das Anlegen von viel höheren magnetischen Feldern keinen Einfluss auf den Polarisationsgrad hat und dieser auch bis zu einer Temperatur von 300 K konstant bleibt [266]. Diese Ergebnisse zeigen, dass die beobachtete zirkular polarisierte Photolumineszenz kein Resultat von Spin-abhängigen optischen Auswahlregeln ist.

In WSe₂ besitzen sowohl das neutrale Exziton als auch das geladene Trion eine starke Polarisationsabhängigkeit [267].

Wie zuvor beschrieben besitzen TMD Monolagen einen Pseudospin des Tales, welche die zwei nicht-äquivalenten, aber energetisch entarteten Bandkanten (die K und K' Täler) an den Rändern der Brillouin-Zone beschreiben. Mit der gebrochenen Inversions-Symmetrie können Elektronen in den beiden Tälern nur einen endlichen orbitalen Beitrag zu ihren magnetischen Momenten besitzen, welcher im Wert gleich jedoch unterschiedlich im Vorzeichen unterschiedlich ist. Das orbitale magnetische Moment hat wiederum zwei Teile, einen Beitrag aus dem Atomorbital und ein „magnetisches Moment des Tales“ aus der Gitterstruktur. Das Letzte führt zu den Tal-abhängigen optischen Auswahlregeln in TMD Monolagen. Dadurch ist es möglich, talpolarisierte Ladungsträger optisch zu pumpen, indem man zirkular polarisiertes Licht verwendet.

3.3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die für die folgenden Experimente verwendet wurden. Diese umfassen den Aufbau der zeitintegrierten und zeitaufgelösten Mikro-Photolumineszenz.

3.3.1 Versuchsaufbau zur Untersuchung der Mikro-Photolumineszenz

Der Mikro-Photolumineszenz (μ PL) sowie der zeitaufgelöste μ PL Aufbau sind in Abbildung 42 dargestellt. Um zeitaufgelöste Messungen durchführen zu können, wird ein gepulster Laser mit Pulsdauern, die kürzer sind als die zu messende Signatur, benötigt. Der hier verwendete Laser ist ein Titan:Saphir (Ti:Sa) Laser¹⁰, der in einem spektralen Bereich von 700 nm bis 1000 nm betrieben werden kann. Das Verstärkungs-Medium ist ein Saphir-Kristall, der mit Titan-Ionen dotiert ist. Dieser Kristall wird von einem frequenzverdoppelten Yttrium Aluminium Granat (Nd:YAG)¹¹ Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Pumpleistung von 11 W gepumpt. Normalerweise wird die Pumpleistung jedoch auf 9,5 W reduziert, um die Lebensdauer des Lasers zu verlängern. Für einen gepulsten Betrieb wird der Ti:Sa-Laser passiv modengekoppelt, dabei agiert der Saphir-Kristall als nicht-lineares Kerr-Medium.

Der Ti:Sa-Laser emittiert Pulse mit einer Pulslänge von 100 fs und einer Repetitionsrate von 80 MHz, was einer Zeit von 12,5 ns zwischen zwei Pulsen entspricht. Die Ausgangsleistung des Lasers variiert, je nach Wellenlänge. Bei einer Wellenlänge von 800 nm können Ausgangsleistungen von bis zu 2 W erreicht werden. Bei 700 nm bzw. 1000 nm werden jedoch nur noch Ausgangsleistungen von 0,5 W erreicht. Die Laserleistung kann durch eine Kombination aus einer drehbaren $\frac{\lambda}{2}$ -Platte und einem polarisierenden Strahlteiler abgeschwächt werden. Wenn die Wellenplatte rotiert wird, ändert sich die Laserpolarisation gegen die Polarisation, die dann von einem Strahlteiler durchgelassen wird. Dadurch ist es möglich die Anregungsleistung über zwei Größenordnungen zu variieren.

Der Bereich der möglichen Anregungswellenlängen kann durch die Verwendung eines sogenannten Triplers¹² erweitert werden. Ein Tripler ermöglicht die Erzeugung der zweiten und dritten Harmonischen mit Hilfe eines nichtlinearen Kristalls. Im Rahmen dieser Arbeit wurde lediglich die frequenzverdoppelte Komponente des Triplers genutzt, welche einen spektralen Bereich von 350 nm bis 500 nm abdeckt. Für die Anregung der in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde eine Wellenlänge von 445 nm gewählt. Im Inneren des Triplers wird das rote Licht aus dem Ti:Sa-Laser auf einen Lithium-Triborat-Kristall fokussiert. Dieser Kristall ist drehbar, was dazu genutzt wird, eine Phasenanpassung der Fundamentalwellenlänge des Lasers und seiner zweiten harmonischen, zu erreichen. Das entstandene blaue Laserlicht wird anschließend durch einen wellenlängenselektiven Spiegel von der Fundamentalwellenlänge getrennt. Die maximale Ausgangsleistung des Triplers beträgt 300 mW.

Das blaue Laserlicht aus dem Tripler wird anschließend über mehrere Spiegel, einen sogenannten Kaltlichtspiegel, der das gesamte Licht mit einer Wellenlänge unter 550 nm reflektiert und das gesamte Licht mit einer Wellenlänge über 550 nm transmittiert, und einen Strahlteiler durch ein Mikroskop-Objektiv unter senkrechtem Einfall auf die Probe geleitet. Das Mikroskop-Objektiv besitzt eine 20x Vergrößerung (NA 0,42)

¹⁰ „Tsunami“, Spectra Physics

¹¹ „Millenia“, Spectra Physics

¹² „Super Tripler“, CSK Optonics

und hat einen Arbeitsabstand von 20 mm. Es ist auf einem xyz-Manipulator befestigt, so dass es in jede Richtung bewegt werden kann. Der Fokus auf der Probe ist etwa 4 μm groß. Die Probe wird in einem Kryostaten¹³ gehalten, in dem typischerweise ein Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar herrscht. Ein integriertes Heizelement und flüssiges Helium können dazu verwendet werden, die Temperatur von 10 K bis 300 K zu variieren. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei 290 K und 10 K und mit Anregungsdichten von 340, 1000, 2900 und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ durchgeführt. Für WSe₂ auf SiO₂, Saphir (exfoliert), Saphir (CVD) und hBN-Si₃N₄ wurden zusätzlich Messungen mit einer Anregungsdichte von 2200, 10000 und 34000 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ durchgeführt. Die Anregungsleistung kann über ein Filtrerrad mit neutralen Dichte Filtern eingestellt werden.

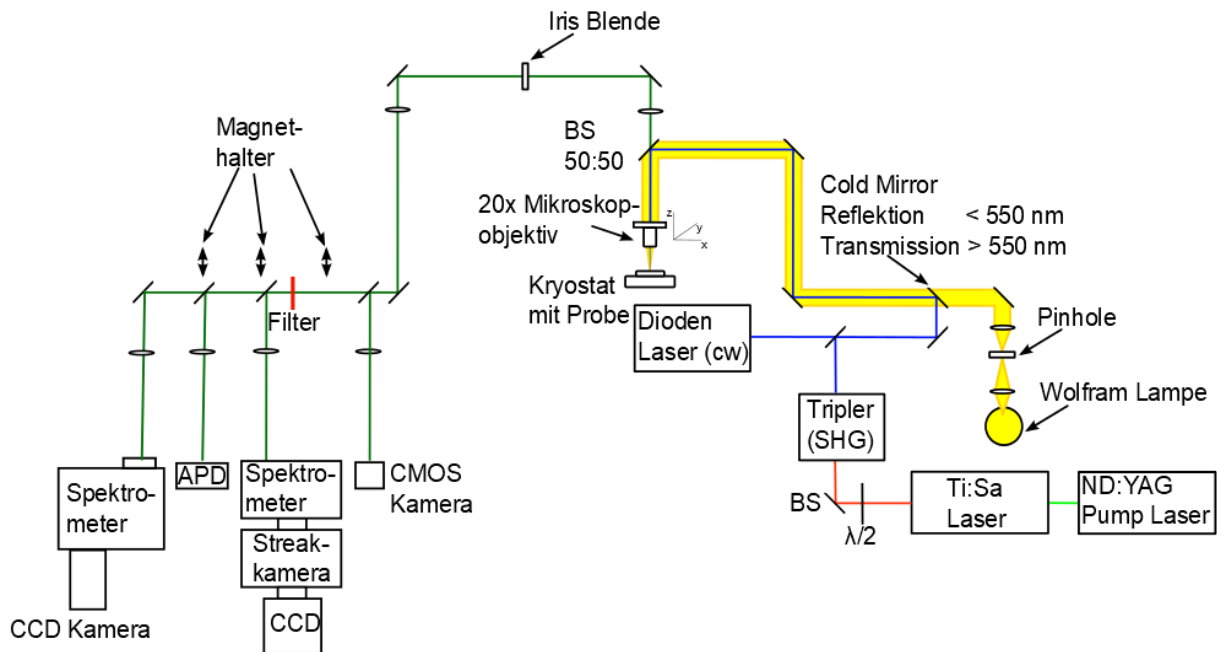


Abbildung 42 Schematische Darstellung des μPL -Aufbaus. Das Licht des Ti:Sa-Lasers wird mit Hilfe eines konfokalen Mikroskop-Objektivs mit 20x Vergrößerung auf die Probe fokussiert. Der Fokus auf der Probe ist etwa 4 μm groß. Die Photolumineszenz der Probe wird durch dasselbe Mikroskop-Objektiv aufgesammelt. Im Detektionspfad wird eine Linse in Kombination mit einer Iris Blende verwendet, um den zu messenden Bereich auszuwählen. Eine optische Kontrolle der Probe kann mit Hilfe einer herausnehmbaren Linse und eines Spiegels eingebracht werden. Zur zeitintegrierten Detektion kann ein Spektrometer mit ICCD Kamera verwendet werden. Für zeitaufgelöste Messungen wird eine APD verwendet. Die Probe wird dabei in einem Kryostaten gehalten, der Messungen sowohl bei Raumtemperatur wie auch bei 10K erlaubt.

Mit dem hier dargestellten Aufbau ist es möglich, mittels einer Wolfram-Lampe, die als Weißlichtquelle dient, Reflexionsspektren aufzunehmen. In dieser Arbeit wird die Weißlichtquelle lediglich als optische Kontrolle verwendet. Die Lampe wird mit einer Spannung von 12V betrieben und das Weißlicht nimmt denselben Weg wie das blaue Laserlicht.

Die von der Probe emittierte Photolumineszenz bzw. das reflektierte Weißlicht wird durch dasselbe Mikroskop-Objektiv wieder aufgesammelt. Anschließend wird das Licht über eine Linse auf eine Iris-Blende fokussiert, die sich in der Real-Raum Projektionsebene der Probe befindet. Mit dieser Iris-Blende ist es

¹³ „Microscopy crostat“, Cryo Vac

möglich, den zu untersuchenden Bereich auf der Probe auszuwählen. Für eine optische Kontrolle sind in dem Aufbau eine herausnehmbare Linse und ein herausnehmbarer Spiegel auf Magnethaltern integriert, die das reflektierte Weißlicht auf eine CMOS (engl.: „Complementary metal-oxide-semiconductor“) Kamera fokussieren. Um das Laserstreulicht von der PL zu trennen wird ein Filter benutzt, der alles Licht unterhalb einer Wellenlänge von 650 nm abschneidet.

Für die Detektion der PL stehen drei Möglichkeiten zur Verfügung. Die zeitintegrierten μ PL-Spektren werden von einem luftgekühlten „gated-intensified-charge-coupled-device“ (engl., ICCD) aufgenommen, das hinter einem Monochromator¹⁴ angebracht ist. Im Monochromator wird ein Gitter mit $300 \frac{\text{Strichen}}{\text{mm}}$ verwendet. Das Signal wird auf den Eingangsspalt des Monochromators fokussiert. Für die Aufnahmen wird der komplette 2D-Chip in der ICCD verwendet und im Nachhinein wird manuell über den beleuchteten Bereich integriert. Die Monolagen wurden dabei anhand ihrer spezifischen Signaturen im PL-Signal identifiziert. Für die Auswertung werden die aufgenommenen 2D-Spektren, bei denen auf der x-Achse die Wellenlänge und auf der y-Achse die Pixel in Abhängigkeit der Position aufgetragen sind, über die vertikalen Pixel, die die Position des Anregungsflecks wiedergeben, integriert. Dadurch werden zum einen Hintergrundrauschen und zum anderen Artefakte, die aus der Kamera stammen, minimiert. Alle in dieser Arbeit gezeigten Spektren wurden über dieselbe Anzahl von vertikalen Pixeln integriert.

Die zeitaufgelösten Transienten werden von einem hoch-sensitiven schnellen Einzelphotonenzählmodul (SPCMs)¹⁵, mit einer Zeitauflösung <50 ps, aufgenommen. Diese Lawinen-Photodiode (APD) wurde wegen ihrer hohen Sensitivität verwendet, besitzt aber den Nachteil einer relativ schlechten Zeitauflösung. Für eine optimale Zeitauflösung wurde das Signal der APD mit einem Korrelationsmodul für Einzelphotonendetektoren (TCSPC)¹⁶ detektiert. Das TCSPC-Modul besitzt eine maximale Zeitauflösung von 4 ps. Für die Transienten wurde jeweils das gesamte PL-Signal von der APD aufgenommen. Durch die Kombination dieser beiden Geräte konnte eine minimale Zeitauflösung zwischen 40 und 50 ps erreicht werden. Für Zeitkonstanten, die kürzer als 40 ps sind, können noch Trends festgestellt werden, allerdings keine absoluten Werte. Alle in dieser Arbeit gezeigten Transienten sind die von der APD aufgenommenen, es wurde keine Entfaltung vorgenommen. Das Signal, das auf die APD geleitet wird, wird vor dem Monochromator durch einen Klappspiegel abgegriffen. Es wurde jeweils das komplette Signal auf die APD geleitet, so dass in den zeitaufgelösten Transienten keine Wellenlängeninformation vorhanden ist.

Es wurden immer abwechselnd ein Spektrum und eine Transiente aufgenommen, so dass sichergestellt werden konnte, dass das in der Transiente aufgenommene Signal sicher von einer Monolage stammt und kein anderes Signal in dem gemessenen Bereich liegt. Von den gemessenen Transienten wurde jeweils ein Hintergrund abgezogen, der durch Hintergrundrauschen verursacht wurde.

Sowohl zeit- als auch spektral-aufgelöste Spektren können mittels einer Streak-Kamera¹⁷ aufgenommen werden. Dazu wird die Photolumineszenz der Probe auf den vertikalen Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert. Im Spektrometer stehen mehrere Gitter zur Verfügung. Die maximale spektrale Auflösung der

¹⁴ „Acton SP2300“, Princeton Instruments

¹⁵ „Single Photon Avalanche Diodes“, aktiver Bereich 100 μ m, MPD, PDM Series

¹⁶ „PicoHarp 300“, PicoQuant

¹⁷ „M6860(S-20)“, Hamamatsu

Streak-Kamera beträgt 0,1 nm. Diese hängt jedoch stark von dem gewählten Gitter und der Weite des Eingangsspalts ab.

Nach Durchgang durch das Spektrometer, trifft das spektral-aufgelöste Licht auf den horizontalen Eingangsspalt der Streak-Kamera. Die Funktionsweise einer Streak-Kamera ist in Abbildung 43 schematisch dargestellt. Zuerst treffen die spektral-aufgelösten Photonen, die bei dem Photolumineszenz-Experiment entstanden sind, auf eine photosensitive Kathode. Dort werden Photoelektronen generiert. Diese Elektronen werden anschließend entlang der Streak-Röhre beschleunigt. Anschließend passieren sie eine AC Spannung zwischen zwei Kondensatorplatten, die senkrecht zu ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit angelegt ist. Dieser Schritt ist wichtig für ein zeitaufgelöstes Experiment, da die Elektronen hier, je nach ihrer Ankunftszeit verschieden stark abgelenkt werden. Das an den Kondensatorplatten angelegte Feld wird mit einer Sinus-Kurve moduliert, welche an die Repetitionsfrequenz des Ti:Sa-Lasers durch ein Trigger-Signal angeglichen ist. Um eine vertikale Ablenkung der Elektronen zu erreichen, wird wie in Abbildung 43 dargestellt, die lineare Flanke der Sinusfunktion verwendet. Somit ist die vertikale Ablenkung der Elektronen proportional zu ihrer Ankunftszeit an der Streak-Kamera. Je nach Anwendung können verschiedene Zeitfenster gewählt werden. Nachdem die Elektronen den Kondensator durchquert haben, treffen sie auf eine Multikanalplatte, welche aus vielen kleinen Kapillaren mit Durchmessern zwischen 10 und 20 μm besteht. Jeder dieser Kanäle ist mit einem Material beschichtet, welches Sekundärelektronen emittiert. Die Multikanalplatte dient zur Verstärkung der einfallenden Elektronen. Die Verstärkung (gain) nimmt exponentiell mit angelegter Spannung zu. Die Sekundärelektronen werden, wenn sie auf einen Phosphorschirm treffen, zurück in Licht umgewandelt und mit einer sehr sensitiven CCD Kamera aufgenommen. Die maximale Zeitauflösung der Streak-Kamera beträgt 0,5 ps.

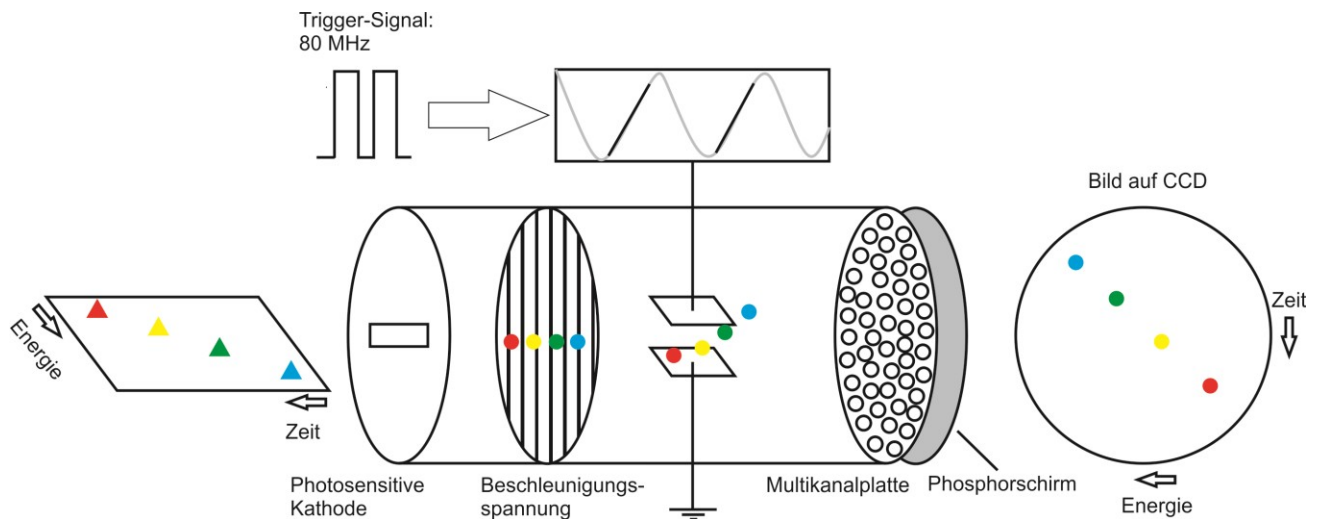


Abbildung 43 Funktionsprinzip einer Streak-Kamera

Für die Auswertung der Daten aus der Streak-Kamera wird zuerst ein Hintergrund, der in einer separaten Messung mit gleichen Messbedingungen aufgenommen wurde, von den Daten abgezogen. Die spektral- und zeitaufgelösten Informationen können weiter ausgewertet werden, indem man PL-Spektren und PL-Transienten aus dem zweidimensionalen Streak-Kamera Bild extrahiert. Ein Spektrum beschreibt die wellenlängenabhängige Photolumineszenz und kann gewonnen werden, indem man über die Zeilen in einem gewissen Zeitintervall oder über die gesamten Zeilen eines Datensatzes summiert. Eine Transiente

hingegen enthält Informationen über das zeitliche Abklingen eines PL-Signals. Sie kann gewonnen werden, indem man über die Spalten in einem gewissen Energieintervall oder über die gesamten Spalten summiert.

Die Messung mittels Streak-Kamera führt zu einer besseren Zeitauflösung, das Photolumineszenz-Signal aus den Monolagen ist jedoch sehr schwach und liegt somit besonders für kleine Leistungen unterhalb der Detektionsgrenze der Streak-Kamera. Die in dieser Arbeit gezeigten Werte für bestimmte Proben wurden so ausgewählt, dass die Detektionsgrenze in einem vertrauenswürdigen Bereich überschritten wurde.

Der μ PL-Aufbau wurde so realisiert, dass die CMOS Kamera, der Monochromator, die APD und die Streak-Kamera die gleiche Fokusebene besitzen.

3.3.2. Polarisationsabhängige Messungen

Mit dem im vorherigen Kapitel besprochenen μ PL-Aufbau wurden des Weiteren polarisationsabhängige Messungen durchgeführt. Dazu wurde in den anregenden Laserpfad eine $\frac{\lambda}{4}$ -Platte integriert, um das Laserlicht zirkular zu polarisieren. Dieses zirkular polarisierte Laserlicht trifft wie im vorherigen Kapitel dargestellt auf die Probe. Die von der Probe emittierte Photolumineszenz ist nun ebenfalls zirkular polarisiert. Um die Photolumineszenz wieder linear zu polarisieren wurde eine weitere $\frac{\lambda}{4}$ -Platte in den Detektionspfad integriert. In Kombination mit einem linearen Polarisator, der vor dem Detektor angebracht wurde, kann der zirkulare Polarisationsgrad der PL festgestellt werden.

Des Weiteren wurde ein Dauerstrichlaser mit einer Wellenlänge von 445 nm in den μ PL-Aufbau eingekoppelt. Mit diesem Dauerstrichlaser kann ebenfalls die Polarisationsabhängigkeit bestimmt werden.

3.4 Probencharakterisierung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Proben beschrieben, die mit dem μ PL-Aufbau vermessen wurden. Dabei werden WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten vorgestellt. Zudem werden die verschiedenen Herstellungsverfahren der einzelnen Proben kurz beschrieben.

3.4.1. WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten untersucht. Dazu wurden mechanisch exfolierte WSe₂ Monolagen auf n-Typ SiO₂/Si, mehrlagiges hBN (> 10 nm) auf n-Typ SiO₂/Si, Saphir, MgF₂, mehrlagiges hBN (> 10 nm) auf MgF₂, Si₃N₄ (75 nm)/Si und mehrlagiges hBN (> 10 nm) auf Si₃N₄ (75 nm)/Si aufgebracht (siehe Abbildung 44). Die Proben wurden alle ohne weitere Behandlung vermessen, um eine bessere Vergleichbarkeit der Proben zu gewährleisten. Auch die Herstellungsbedingungen für alle Proben wurden vergleichbar gehalten.

Zusätzlich wurde eine Probe vermessen, bei der WSe₂ durch einen CVD Prozess mit niedrigem Druck auf Saphir aufgebracht wurde. Mit diesem Herstellungsverfahren entstehen sowohl polykristalline WSe₂ Monolagen, wie auch WSe₂ Einkristalle.

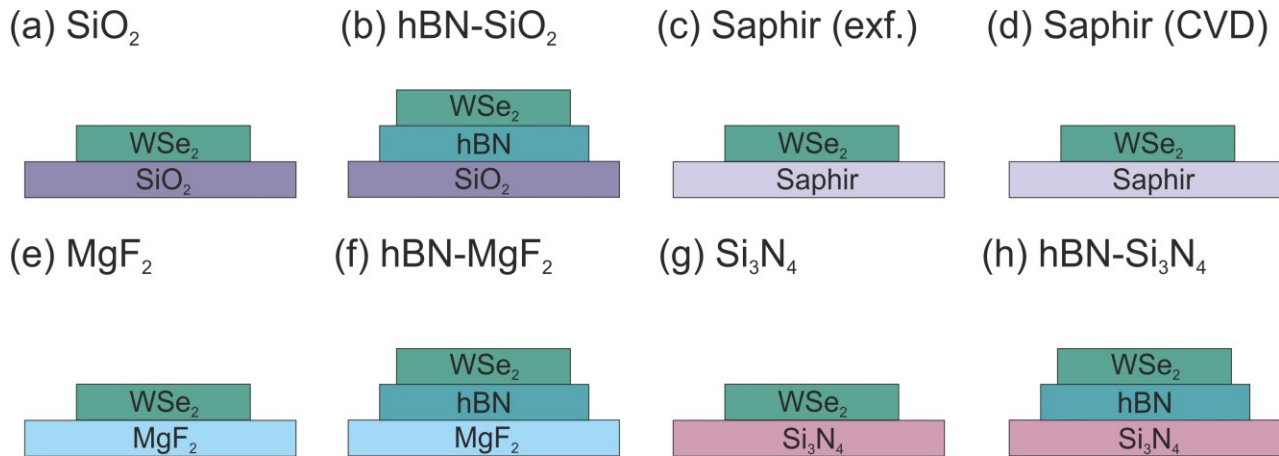


Abbildung 44 Schematische Darstellung der vermessenen Probenstrukturen. (a) SiO₂-WSe₂, (b) SiO₂-hBN-WSe₂, (c) Saphir (exf.)-WSe₂, (d) Saphir (CVD)-WSe₂, (e) MgF₂-WSe₂, (f) MgF₂-hBN-WSe₂, (g) Si₃N₄-WSe₂ und (h) Si₃N₄-hBN-WSe₂

In Abbildung 44 sind die untersuchten Proben schematisch dargestellt. Für n-Typ SiO₂/Si, MgF₂ und Si₃N₄ (75 nm)/Si wurde jeweils eine Probe mit mehrlagigem hBN (> 10 nm) und eine ohne hBN hergestellt, um den Einfluss von hBN auf verschiedenen Substraten zu untersuchen. Alle Proben mit hBN wurden vermessen ohne vorher ausgeheizt zu werden. Durch Ausheizen sollen normalerweise Kleberreste und andere Verschmutzungen beseitigt werden. Zudem können durch Ausheizen kleinere Kristalldefekte repariert werden und Wasser, was die Photolumineszenz vieler Monolagen stark beeinflussen kann, wird durch Ausheizen entfernt. hBN wurde als eine atomar flache Pufferschicht verwendet [268] [269], um die optischen Eigenschaften der WSe₂ Monolagen beizubehalten und einen Einfluss der Oberflächenrauheit des Substrates auf die Monolagen zu minimieren.

Die Wahl der verschiedenen Substrate wurde aus unterschiedlichen Gründen vorgenommen. Zuerst sollte ein Vergleich verschiedener gängiger Materialien vorgenommen werden, die sowohl durchsichtig als auch

intransparent sind. Die gewählten Materialien haben alle einen unterschiedlichen Brechungsindex. Der niedrigste Brechungsindex beträgt dabei 1,38 und der höchste 2,2 (siehe Tabelle 1).

Substrat / Monolagen Material	Herstellungsverfahren	Brechungsindex des Substrats bei 750 nm	Referenz für Brechungsindex	Gemessene Temperaturen	Herstellungsort
SiO ₂ / WSe ₂	Exfoliert	1,474	[270], [271]	290 K, 10 K	Columbia University
SiO ₂ / hBN / WSe ₂	Exfoliert	1,474 (SiO ₂), 2,2 (hBN)		290 K	Marburg
Saphir / WSe ₂	Exfoliert	1,768	[272]	290 K, 10 K	Columbia University
Saphir / WSe ₂	CVD			290 K, 10 K	Stevens Institute of Technology
MgF ₂ / WSe ₂	Exfoliert	1,377	[273], [271]	290 K, 10 K	Marburg
MgF ₂ / hBN / WSe ₂	Exfoliert	1,377 (MgF ₂), 2,2 (hBN)		290 K	Marburg
Si ₃ N ₄ / WSe ₂	Exfoliert	2,017	[274], [271]	290 K	Marburg
Si ₃ N ₄ / hBN / WSe ₂	Exfoliert	2,017 (Si ₃ N ₄), 2,2 (hBN)		290 K, 10 K	Marburg

Tabelle 1 Liste der verwendeten Proben

Während SiO₂ auf Si mittlerweile zu den Standardsubstraten bei der Untersuchung von 2D Materialien gehört, werden andere Substrate wie zum Beispiel Saphir und MgF₂ immer gefragter aufgrund ihrer Transparenz. Transparente Substrate in Kombination mit großflächigen Monolagen, die durch Epitaxie hergestellt wurden, können das Einsatzgebiet von Monolagen in optischen Bauteilen erweitern. Durch die Verwendung von transparenten Substraten wird der Zugang zu Experimenten, die zum Beispiel in Transmissionsgeometrie durchgeführt werden müssen, geschaffen. Si₃N₄ ist als nichttransparentes Substrat interessant, da sich, wie in [275] gezeigt, bei Schichtdicken unter 100 nm auf Si der optische Kontrast deutlich verbessert. Aus diesem Grund wurde auch Si₃N₄ zur Liste der untersuchten Substrate beigefügt.

In Tabelle 1 sind die untersuchten Proben zusammen mit ihrem Herstellungsverfahren- und ort aufgeführt. Zudem kann Tabelle 1 entnommen werden, bei welchen Temperaturen die Messungen an den verschiedenen Proben durchgeführt wurden, sowie der Brechungsindex des Substrats bzw. der Pufferschicht. Die in Marburg hergestellten Proben wurden im Rahmen des DAAD Auslandsaufenthaltes von Dylan Renaud hergestellt, dem ich an dieser Stelle danken möchte. Die verschiedenen Substrate weisen eine unterschiedliche Rauigkeit auf. Dabei besitzt MgF₂, das atomar flach ist die kleinste Rauheit von Ra<0.8 nm und Saphir die größte Rauheit von Ra<25nm.

Mikroskopaufnahmen der WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten sind in Abbildung 45 dargestellt. Das Bild in (a) wurde mit einem Mikroskop-Objektiv mit 100x Vergrößerung aufgenommen. Die Bilder (b) bis (h) mit einem Mikroskop-Objektiv mit 20x Vergrößerung. Alle untersuchten Flecken bestehen in einigen Bereichen aus Monolagen in anderen aus zwei oder mehr Lagen. Monolagen sind die Bereiche, die in den Mikroskop-Bildern den geringsten Kontrast im Vergleich zum Substrat zeigen. In (b), (f) und (h) ist neben der WSe₂ Flocke deutlich die hBN Multilage zu erkennen. Durch das unter dem WSe₂ aufgebrachte hBN sind die Bereiche in denen WSe₂ Monolagen vorliegen nur noch sehr schwer erkennbar. Um die Anzahl der Lagen zu charakterisieren, wurde der optische Kontrast entlang des Weges, der in Abbildung 45 mit einem roten Pfeil

gekennzeichnet ist, ausgewertet. Dazu wurde die Open-Source Software „Image-J“ verwendet [154]. Der resultierende optische Kontrast ist jeweils unter den Mikroskop-Bildern in Abbildung 45 gezeigt. Die Stufen zwischen Substrat, einer Monolage, zwei Monolagen, Festkörper und hBN lassen sich im optischen Kontrast deutlich erkennen und sind als solche gekennzeichnet. Des Weiteren wurde die μ PL-Signatur hinzugezogen um Monolagen eindeutig zu identifizieren.

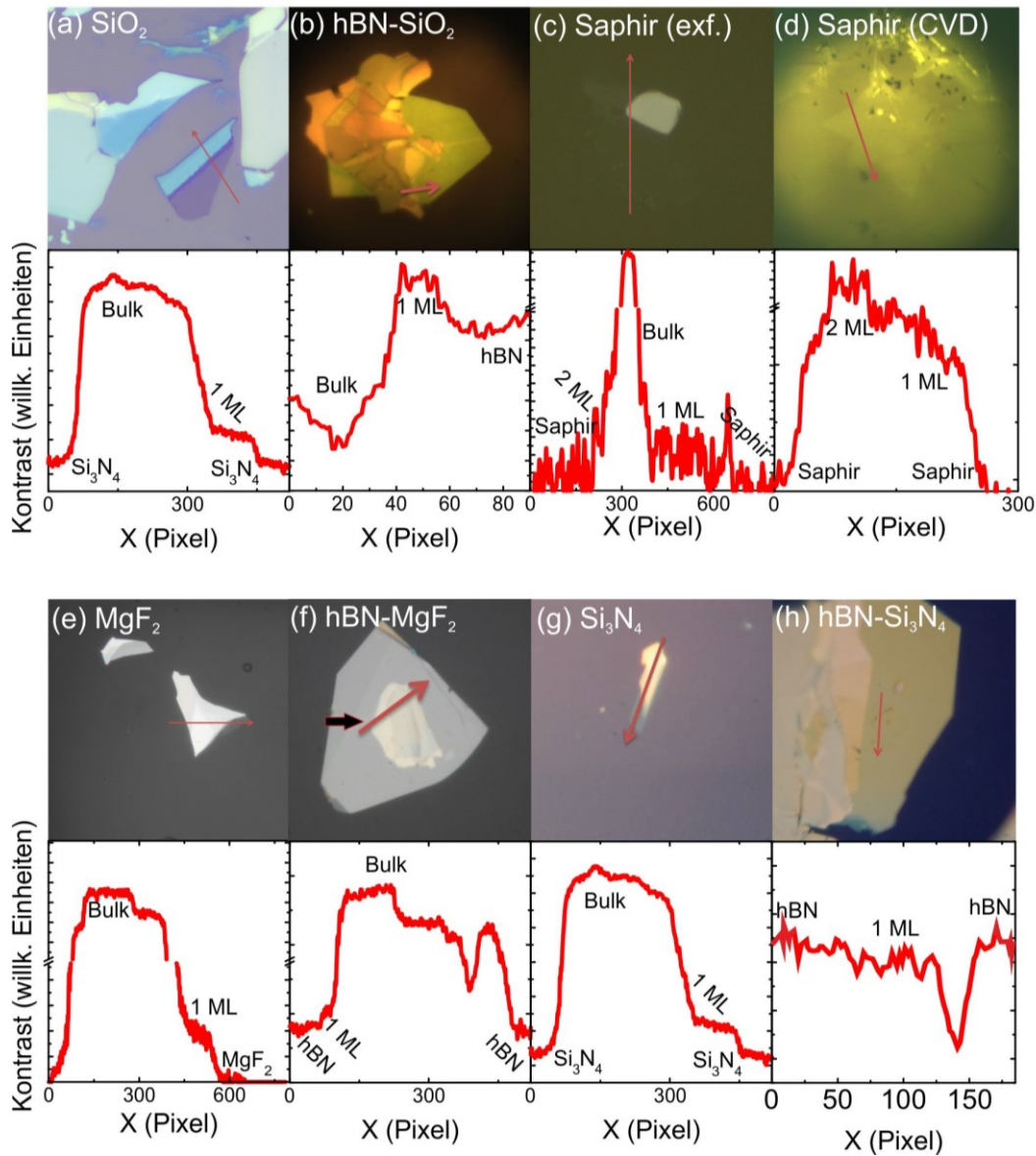


Abbildung 45 Mikroskop-Bilder der gemessenen WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten mit dem dazugehörigen Kontrast. Die Substrate sind (a) SiO₂, (b) SiO₂-hBN, Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) MgF₂-hBN, (g) Si₃N₄ und (h) Si₃N₄-hBN. Außer Probe (d) wurden alle Monolagen durch mechanisches Exfolieren hergestellt. In (b), (f) und (h) ist die relativ große hBN-Flocke unter der WSe₂ Monolage gut sichtbar. Die roten Pfeile in jedem Bild zeigen den Weg entlang dem der Kontrast dargestellt wurde. Der Kontrast ist jeweils unter den Mikroskop-Bildern gezeigt. Durch die Variationen im Kontrast können die Monolagen identifiziert werden und sind als solche gekennzeichnet.

3.4.2. Probenherstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Proben untersucht, die mit verschiedenen Herstellungsverfahren und an verschiedenen Herstellungsorten gefertigt wurden.

Die an der Philipps-Universität Marburg gefertigten Proben wurden von Dylan Renaud hergestellt. Die Proben wurden mittels mechanischer Abschieferung hergestellt. Dazu wurde ein WSe₂ Festkörperkristall¹⁸ verwendet. Von diesem wurden mit Klebeband¹⁹ jeweils Schichten abgetrennt und auf ein transparentes viskoelastisches Substrat²⁰ aufgebracht. Monolagen wurden darauf mittels optischen Kontrasts identifiziert. Dazu wurde ein optisches Mikroskop verwendet. Anschließend wurden die Bereiche mit Monolagen mittels der viskoelastischen Trockenstempelmethode auf ein Substrat aufgebracht [276]. Alle Substrate wurden vorher in einem Ultraschallbad mit Aceton (99.9% Reinheit) gereinigt und anschließend mit Methanol abgespült. Bei der Herstellung der WSe₂ auf SiO₂/Si Probe wurde ein 300 nm dickes thermisches Oxid Material²¹ als Substrat verwendet. Für die Proben mit WSe₂ auf Si₃N₄ Substrat wurde eine 75 nm dicke Siliziumnitrit-Schicht auf Silizium²² als Substrat benutzt. Die Proben auf MgF₂²³ wurde mit derselben Technik hergestellt. Für alle in Marburg hergestellten Proben wurden sowohl Proben mit WSe₂ direkt auf dem Substrat als auch Proben mit hBN²⁴ als Pufferschicht zwischen Substrat und WSe₂ hergestellt.

Des Weiteren wurden Proben vermessen, die an der Columbia University hergestellt wurden. Diese Proben wurden mit der bereits etablierten „*Scotch Tape mechanical exfoliation*“-Methode²⁵ hergestellt. Dabei wurden als Substrate SiO₂/Si und Saphir verwendet. Eine geheizte Abschieferungsmethode nach [277] wurde verwendet, um möglichst große Monolagen zu gewinnen.

Außerdem wurde eine Probe auf Saphir-Substrat²⁶ vermessen, die mittels katalysatorgestützter chemischer Gasphasenabscheidung (CVD Wachstum) hergestellt wurde. Die Probe beinhaltet einen wolframhaltigen Chip (5nm dicker WO₃ Film auf 90 nm dickem SiO₂) und ein Saphirsubstrat. Wolframoxid²⁷ wurde auf SiO₂ mittels Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden. Der wolframhaltige Chip wurde mit dem Saphir-Substrat bedeckt. Die Probe wurde in eine 24 Zoll lange Quarz-Röhre²⁸ mit 2 Zoll Durchmesser mittig eingespannt. Ein Keramikhalter mit 1g Selen Pulver²⁹ wurde über der Quarz-Röhre befestigt. Anschließend wurde die Umgebungsluft aus der Quarz-Röhre gepumpt bis ein Druck von 0,0133 mbar herrschte. Der Ofen wurde mit einer Aufwärmrate von 13 °C/min auf 750 °C erwärmt und diese Temperatur wurde für 4 Minuten gehalten. Anschließend wurde der Ofen mit einer Aufwärmrate von 13 °C/min auf 850 °C erwärmt und dort für 20 Minuten gehalten. Nach diesen 20 Minuten wurde der Ofen wieder auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Während des Aufwärmens wurden ab einer Temperatur von 500°C

¹⁸ Manchester Nanomaterials

¹⁹ „3M“, Scotch Magic

²⁰ „PF-30-X4“, Gel-Pak Gel film

²¹ IDB Technologies, Ltd.

²² IDB Technologies, Ltd.

²³ Shanghai OEMC Co., Ltd.

²⁴ Manchester Nanomaterials

²⁵ „3M“, Scotch Magic

²⁶ Ted Pella, Inc.

²⁷ WO₃, 99,99%, Kurt J. Lesker

²⁸ MIT Corp.

²⁹ 99,99%, Sigma-Aldrich

20 sccm (Standartkubikzentimeter pro Minute) Argon³⁰ eingeleitet, um Luftfeuchtigkeit innerhalb der Quarz-Röhre zu reduzieren und ab einer Temperatur von 700°C wurde Sauerstoff³¹ eingeleitet, um die WO₃ Reduktion zu verbessern. Beim Abkühlen wurden die Argonzufuhr ab einer Temperatur von 500 °C und die Sauerstoffzufuhr ab einer Temperatur von 600°C ausgeschaltet. Der Druck während des Wachstums betrug 2,133 mbar.

Alle Proben wurden während der gesamten Zeit zwischen Herstellung und Experimentunter Vakuumbedingungen und unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit gelagert.

³⁰ 5.0 UH Reinheit, Praxair

³¹ 15 sccm, 5.0 UH, Praxair

3.5 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der μ PL-Messungen gezeigt. Dabei werden zunächst die μ PL-Spektren diskutiert. Im Anschluss daran werden die Transienten gezeigt und besprochen. Zum Schluss werden die sowohl zeit- als auch spektral-aufgelösten Daten, die mit der Streak Kamera aufgenommen wurden gezeigt und sowohl mit den zuvor gezeigten Daten verglichen, wie auch eigenständig diskutiert.

3.5.1. μ PL-Spektren

In diesem Unterkapitel sollen die Spektren der μ PL sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10 K diskutiert werden. Danach wird der Einfluss der Polarisation auf die μ PL Spektren bei 290K und 10 K besprochen. Im Anschluss daran soll der Einfluss der Leistung auf die μ PL-Spektren näher betrachtet werden. Zum Schluss wird die Reproduzierbarkeit der μ PL Messungen gezeigt.

3.5.1.1. μ PL-Spektren bei Raumtemperatur

Zeitintegrierte μ PL Spektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, sind in Abbildung 46 für acht verschiedene Proben dargestellt. Gezeigt ist jeweils die μ PL von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) hBN-SiO₂, (c) Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) hBN-MgF₂, (g) Si₃N₄ und (h) hBN-Si₃N₄. Um die Leistungsabhängigkeit der μ PL-Spektren zu untersuchen wurde die Probe mit vier verschiedenen Anregungsleistungen angeregt. Die gemessenen Anregungsleistungen, vor dem Strahlteiler waren 87 μ W, 250 μ W, 723 μ W und 870 μ W, was einer Anregungsdichte an der Probe von 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{W}{cm^2}$ (schwarz) entspricht.

Um die einzelnen Spezies, die zur μ PL bei Raumtemperatur beitragen, besser unterscheiden zu können, wurden die Spektren mit zwei Gauß-Kurven gefittet. Die einzelnen Gauß-Kurven sind in dunkelgrau dargestellt und die Summe der beiden Gauß-Kurven ist als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. Die dazugehörigen Fit-Parameter werden in Kapitel 3.5.1.4 diskutiert.

Um die Abhängigkeit der Spektren von der Anregungsleistung weiter zu untersuchen wurden für vier ausgewählte Proben μ PL-Spektren bei drei weiteren Anregungsleistungen aufgenommen. Abbildung 47 zeigt die μ PL Spektren von diesen vier ausgewählten Substraten bei Raumtemperatur. In der rechten Ecke von jedem Graph ist jeweils der Faktor gezeigt, mit dem das Spektrum für eine bessere Darstellung multipliziert wurde. Dargestellt sind Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD) und (d) hBN-Si₃N₄. Die hier gewählten Anregungsdichten betragen 340 (blau), 1000 (grün), 2200 (türkis), 2900 (rot), 3400 (schwarz), 10000 (pink) und $34000 \frac{W}{cm^2}$ (orange). Auch diese Spektren wurden mit zwei Gauß-Kurven angepasst, die in Abbildung 47 gezeigt sind.

Für alle Substrate wurde ein Hauptpeak mit einer Schulter gefunden, die zu kleineren Energien hin verschoben ist. Der Hauptpeak kann dem Raumtemperatur-Exziton zugeordnet werden. Das Exziton wurde für alle Substrate außer für Saphir (CVD) bei etwa 1.66 eV gefunden. Für Saphir (CVD) liegt das Exziton bei einer etwas niedrigeren Energie von 1.63 eV. Die gemessenen Exziton-Energien der exfolierten Proben sind vergleichbar zu den Energien, die von Godde et al [278] bestimmt wurden. Die Exziton-Energie der CVD gewachsenen Saphir-Probe unterscheidet sich signifikant von den Exziton-Energien der anderen Proben. Sie stimmt jedoch mit den von Huang et al [279] vorgestellten Ergebnissen überein. Die gemessenen Exziton-Energien sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

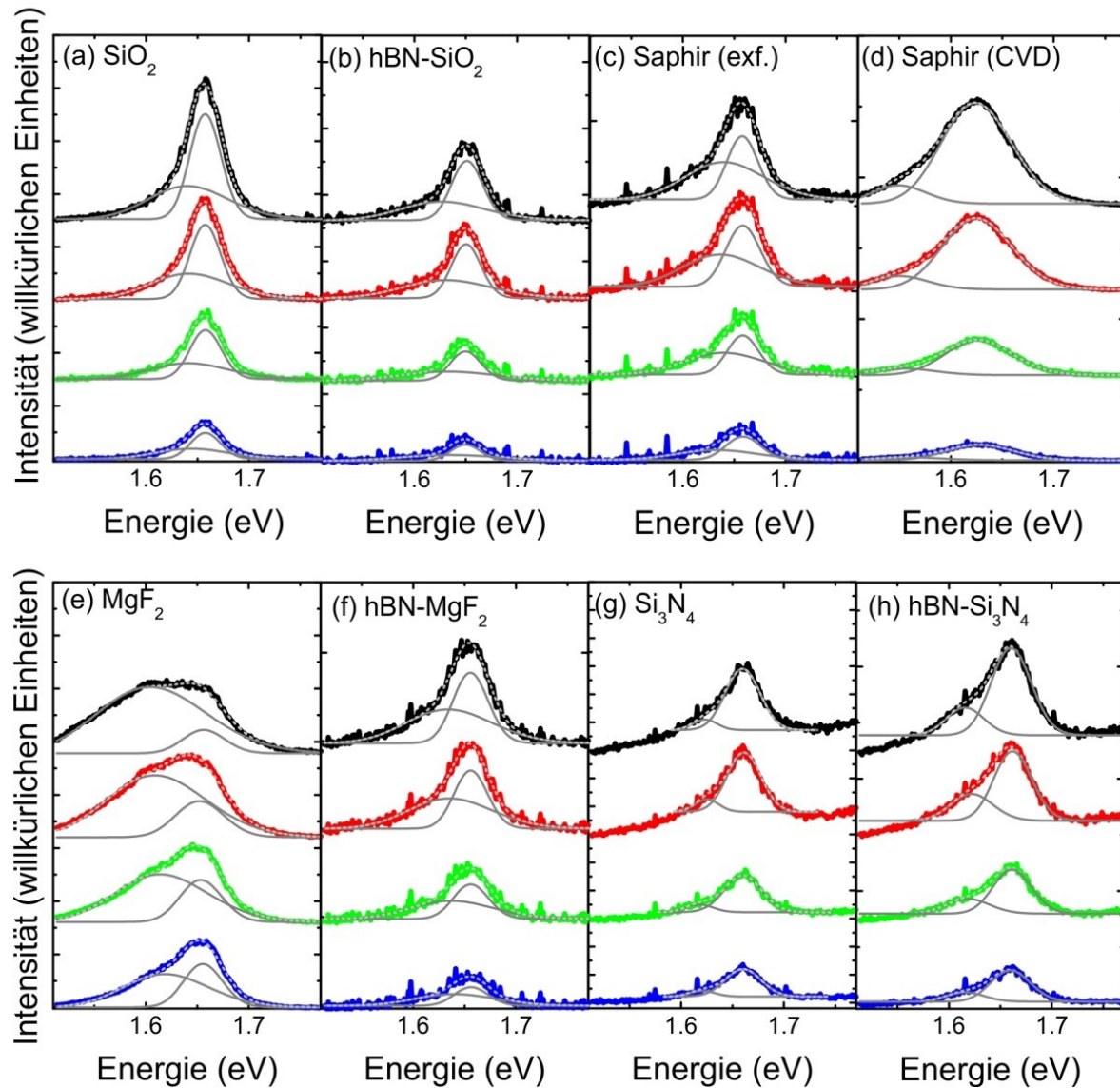


Abbildung 46 Zeitintegrierte μ PL-Spektren von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei 290 K. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) SiO₂-hBN, (c) Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) MgF₂-hBN, (g) Si₃N₄ und (h) Si₃N₄-hBN. Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser beiden Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt.

Ein Vergleich der spektral-integrierten Monolagen- und Bilagenemission der CVD gewachsenen WSe₂ Probe auf Saphir ist in Abbildung 48 dargestellt. Diese Spektren wurden mit einem Dauerstrich-Laser mit einer Wellenlänge von 450 nm und einem relativ großen Anregungsfleck auf der Probe von etwa 20 μm gemessen. Dies entspricht nicht den Anregungsbedingungen der anderen in dieser Arbeit gezeigten Spektren, besonders dadurch, dass der Anregungsfleck viel größer und somit die Selektion einer bestimmten Lage schwieriger ist. Mit dem 4 μm Anregungsfleck ist es möglich eine Lage direkt auszuwählen. Mit dem 20 μm großen Anregungsfleck ist dies nicht mehr möglich. Es werden also immer sowohl Monolagen wie auch Bilagen adressiert. Die hier verwendete 2D CCD Datenaufnahme erlaubt jedoch die gleichzeitige Aufnahme von spektral unterschiedlich liegenden Probenarealen. Es wird ein 2D Spektrum

aufgenommen, dass auf der x-Achse die Wellenlänge und auf der y-Achse die Position entlang des Eingangspalts des Monochromators auf der Probe darstellt. Somit ist es leicht möglich die Beiträge der verschiedenen Lagen entlang des Spaltes zuzuordnen. Der gemessene Effekt und die Energien bleiben jedoch dieselben. In dem in Abbildung 48 dargestellten Fall wurde ein Bereich gewählt in dem sich zwei WSe₂ Flocken mit unterschiedlichem Kontrast entlang des Eingangspalts des Monochromators befanden. Die Flocke mit dem geringeren Kontrast hatte eine Emission, die einer Monolage zugeordnet werden konnte, während die andere Flocke einer Bilage (2 ML) zugeordnet werden konnte mit einer Peakenergie etwas unterhalb von 1,6 eV [156]. Eine starke Ähnlichkeit zwischen der hier gezeigten Bilagen-Emission und der von Desai et al. [156] gezeigten Emission für eine Bilage mit einer Verspannung von 0.73% ist zu erkennen. Die PL-Intensität steigt mit abnehmender Anzahl der Lagen und ist am stärksten für eine Monolage, da sich dort eine direkte Bandlücke ausbildet [225]. Außerdem schiebt die Peakposition mit abnehmender Anzahl an Lagen zu höheren Energien [225].

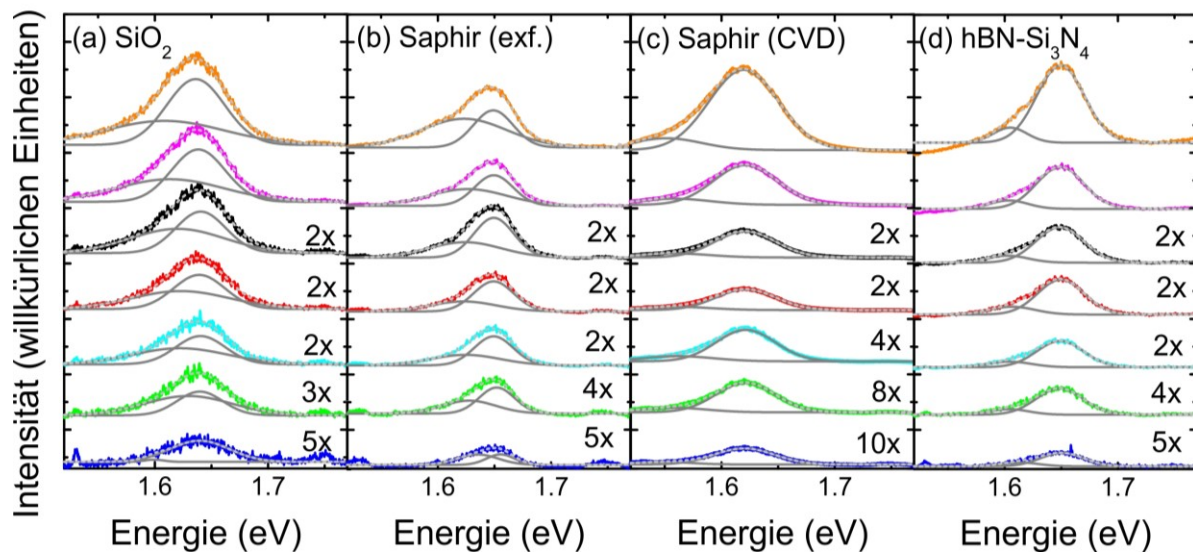


Abbildung 47 Zeitintegrierte μ PL-Spektren von WSe₂ Monolagen auf vier verschiedenen Substraten bei 290 K. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2200 (türkis), 2900 (rot), 3400 (schwarz), 10000 (pink) und 34000 $\frac{W}{cm^2}$ (orange). Gezeigt sind WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD) und (d) hBN-Si₃N₄. In der rechten Ecke von jedem Graph ist jeweils der Faktor gezeigt, mit dem das Spektrum für eine bessere Darstellung multipliziert wurde. Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet (vergleiche Abbildung 46), die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser beiden Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt.

Die relativ Breite Emission der CVD gewachsenen WSe₂ Monolage auf Saphir könnte auf eine Superposition von Exziton- und Trion-Emission hindeuten. Es könnte aber auch auf das Auftreten eines Trions hinweisen, welches aus einer größeren Anzahl von Defekt-Zuständen, wie zum Beispiel Gitterversetzungen oder Donator-Akzeptor-Zuständen, zustande kommt. Diese Defekt-Zustände könnten durch das CVD-Wachstum begründet sein. Ein anderer Grund für die Rot-Verschiebung der Exziton-Emission könnten verspannungs-induzierte Effekte sein. Diese könnten von den hohen Wachstumstemperaturen im Ofen stammen. Außerdem ist zu erwarten, dass in der CVD gewachsenen Monolage auf Saphir mehr Fremdatome, Defekte und Korngrenzen enthalten sind, welche zu einer breiteren spektralen Verteilung und mehr Emission von Defekten bei Raumtemperatur führen würde. Im Gegensatz dazu ist die Emission der exfolierten Proben, die bei Raumtemperatur hergestellt wurden zueinander sehr ähnlich.

CVD gewachsenen Monolagen werden aus der Dampfphase auf heißen Oberflächen bei hohen Temperaturen abgeschieden. Die anschließende Kühlung führt zu Spannungen, die durch die unterschiedlichen thermischen Expansionskoeffizienten von WSe₂ und Saphir herbeigeführt werden. WSe₂ hat in dem beim CVD-Wachstum verwendeten Temperaturbereich von 300-900 K einen thermischen Expansionskoeffizienten von $1.1 \cdot 10^{-5}/\text{K} \sim 1.4 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ ([280], [281]). Im Vergleich, hat Saphir einen thermischen Expansionskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-6}/\text{K} \sim 8.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ([282]). Dadurch kommt es zu folgendem Prozess. Während des Abkühlens ist WSe₂ einer stärkeren thermischen Kontraktion ausgesetzt als Saphir. Durch die Verbindung mit der Saphir Oberfläche wird das WSe₂ gestreckt. Solche Verspannungen können Exziton-Moden beeinflussen [156]. So kann zum Beispiel ein verspanntes Gitter mit einem größeren mittleren Teilchenabstand zu einer Reduzierung der Bandlückenenergie führen. Dieses Phänomen wurde von Su et al. [283] durch Photolumineszenz- und Raman-Messungen bei hohen Temperaturen bestätigt. Im Gegensatz dazu zeigen Mitioglu et al. [284], dass für MoS₂ und MoSe₂ Monolagen auf Saphir der Unterschied in der Emission von exfolierten und CVD gewachsenen Proben wahrscheinlich nicht mit Verspannungen erklärt werden kann, da zum einen der Einfluss von Verspannungen auf spektrale Verschiebungen klein ist. Zum anderen sind bei den von Mitioglu untersuchten Proben die durch CVD-Wachstum induzierten Verspannungen geringer als erwartet. Im Rahmen dieser Arbeit konnte nicht abschließend geklärt werden, ob Verspannungen wirklich die Ursache für die Rot-Verschobene Emission der CVD gewachsenen WSe₂ Monolagen auf Saphir ist.

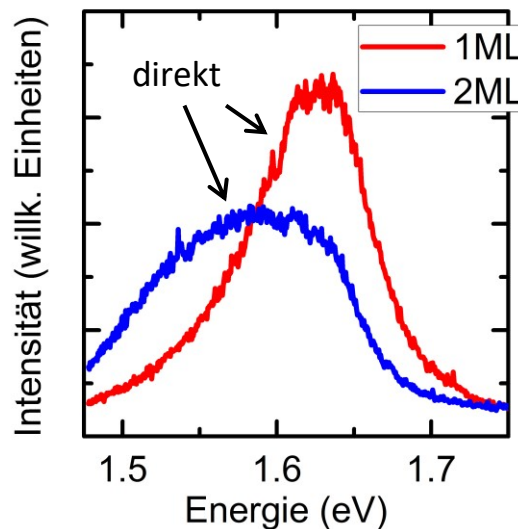


Abbildung 48 Vergleich der spektral-integrierten μ PL einer Monolage und einer Bilage von CVD gewachsenem WSe₂ auf Saphir.

Die Schulter zu kleineren Energien hin in den μ PL-Spektren konnte ähnlich wie in [285], [116] der Trion-Emission zugeordnet werden. Die durch die Anpassung mit Gauß-Kurven ermittelten Energien für die Trion- und Exziton-Emission sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die gezeigten Daten stellen jeweils den Mittelwert der Emission für die verschiedenen Anregungsleistungen mit der dazugehörigen Standardabweichung dar. Es konnten weder für das Trion noch für das Exziton signifikante Änderungen mit der Anregungsleistung festgestellt werden.

Das Spektrum der Probe auf MgF₂ unterscheidet sich von den anderen Spektren. Für diese Probe steigt der Exziton-Peak weniger stark mit zunehmender Anregungsleistung an als für die anderen Substrate. Für die höchsten Leistungen scheint er sogar zu sättigen. Während für die anderen Substrate das Trion im Gegensatz zum Exziton für alle Anregungsleistungen nur sehr schwach ausgeprägt ist, ist es bei der Probe auf MgF₂ schon für die kleinste Leistung relativ stark ausgeprägt. Mit zunehmender Leistung hat es sogar mehr Intensität als das Exziton. Benutzt man im Falle von MgF₂ mehrlagiges hBN als Pufferschicht, verschwindet dieser Effekt (siehe Abbildung 46).

Vergleicht man den Brechungsindex des Substrats mit der Energie der Exziton-Emission bei Raumtemperatur für die verschiedenen Substrate, ist ein Zusammenhang feststellbar. Dies ist der Fall, obwohl die Änderung des Brechungsindex nur auf einer Seite der Probe vollzogen wurde und die andere Seite der Probe bei einem Brechungsindex von $n=1$ gehalten wurde. Obwohl die Abhängigkeit der Exziton-Energie von dem Brechungsindex des Substrats im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert betrachtet wird, soll an dieser Stelle doch ein kurzer Hinweis darauf gegeben werden. Die Änderung des dielektrischen Mediums, auch wenn es nur auf einer Seite der Probe geändert wird, sollte die optischen Dipole in der Monolage beeinflussen, da ihre Feldlinien in das umgebende Substrat eindringen (vergleiche dazu [236]).

Zustand	SiO ₂	hBN-SiO ₂	Saphir (exf.)	Saphir (CVD)	MgF ₂	hBN-MgF ₂	Si ₃ N ₄	hBN-Si ₃ N ₄
Exziton (eV)	1.658 ±0.001	1.651 ±0.001	1.660 ±0.001	1.625 ±0.002	1.653 ±0.002	1.657 ±0.001	1.661 ±0.001	1.662 ±0.001
Trion (eV)	1.642 ±0.002	1.632 ±0.002	1.636 ±0.003	1.552 ±0.004	1.610 ±0.045	1.636 ±0.002	1.621 ±0.005	1.618 ±0.005

Tabelle 2 Zusammenfassung der gemessenen Exziton- und Trion-Energien. Für eine bessere Lesbarkeit, wurden die Energien auf drei Dezimalstellen nach dem Komma gerundet. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus den für die vier verschiedenen Anregungsleistungen bestimmten Peakenergien. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Standardabweichung.

Das Material mit dem kleinsten Brechungsindex, MgF₂, hat die niedrigste Exziton-Energie, während das Material mit dem höchsten Brechungsindex, Si₃N₄, die höchste Exziton-Energie besitzt. Der absolute Unterschied in den Exziton-Emissionsenergien beträgt 8 meV. Bei dieser Beobachtung wurde aus den zuvor genannten Gründen die CVD-gewachsenen WSe₂ Monolage auf Saphir nicht beachtet. Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex des Substrats und der Emissionsenergie des Exzitons ist jedoch nicht eindeutig, besonders dadurch, dass er nicht auf die Emissionsenergie des Trions zutrifft. hBN scheint, mit Ausnahme von SiO₂ die Exziton-Energie zu erhöhen.

Neben der in dieser Arbeit vorgestellten Betrachtung des Substrateinflusses auf die optischen Eigenschaften von WSe₂ Monolagen existieren verschiedene Studien zu diesem Thema, welche ebenfalls den Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Emission von Monolagen mit verschiedenen Techniken untersuchen. Diese sollen hier kurz erläutert und diskutiert werden.

Lin et al. [116] untersuchen in ihrer Veröffentlichung, welche verschiedenen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen dielektrischen Konstanten involviert, den Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Monolagen Emission. Dazu vermessen sie MoS₂ Monolagen auf SiO₂/Si-Substrat mittels Photolumineszenz- und Raman-Spektroskopie. Es wird mit diesen Methoden gezeigt, dass die Exziton-Bindungsenergie mit zunehmender dielektrischer Konstante sinkt. Außerdem verändert sich das Intensitätsverhältnis von A

Exziton und A Trion je nach verwendeter dielektrischer Umgebung. Zudem steigt mit steigender dielektrischer Konstante die Gesamtintensität der Photolumineszenz.

In anderen Studien wurde gezeigt, dass auch wenn freistehende Monolagen betrachtet werden, die von beiden Seiten von Vakuum umgeben sind, eine Änderung der dielektrischen Umgebung keine signifikante Wellenlängenänderung der Emission hervorruft [173]. Ähnliches wird von Yu et al. [172] postuliert. Beginnend mit der Änderung des Intensitätsverhältnisses von Exziton und Trion argumentieren Yu et al., dass es zwei unterschiedliche Typen von Dotierung gibt. Entweder kann Dotierung durch Wasser hervorgerufen werden, welches zwischen dem Substrat und der Monolage eingekapselt ist. Dieser Effekt ist für WSe₂ Monolagen nicht besonders stark ausgeprägt, hat jedoch auf MoS₂ und WS₂ Monolagen einen starken Einfluss. Der andere Typ der Dotierung wird durch das Substrat selbst hervorgerufen. Dieser Effekt ist für WSe₂ ausgeprägter. WSe₂ ist im Gegensatz zu MoS₂ und WS₂ eigentlich p-dotiert. Wird WSe₂ auf ein n-dotiertes Substrat aufgebracht, wie zum Beispiel hBN, ist die Photolumineszenz stärker. Wird es hingegen auf ein p-dotiertes Substrat aufgebracht, zeigt es eine schwächere Photolumineszenz. Für n-dotierte Substrate wird die strahlende Rekombination in WSe₂ Monolagen verstärkt, während bei p-dotierten Substraten eine nicht-strahlende defekt-assistierte Rekombination gefördert wird. Für MoS₂ und WS₂ ist der Einfluss der Dotierung durch das Substrat genau umgekehrt.

Stier et al. [286] verwendeten in ihrer Studie ein sehr hohes gepulstes Magnetfeld, um eine diamagnetische Verschiebung in der Resonanz von WSe₂ Monolagen zu induzieren. Dazu benutzten Stier et al. drei verschiedene Proben. Dabei dient exfoliertes WSe₂ auf Silikat als Grundlage. Anschließend wurde das WSe₂ bei der ersten Probe mit hBN und bei der zweiten Probe mit einem Polymer bedeckt. Als dritte Probe dient CVD gewachsenes WSe₂ auf SiO₂. Durch die diamagnetische Verschiebung konnte der Exzitonen-Radius direkt berechnet werden. Der Exziton-Radius sinkt mit stärkerer dielektrischer Umgebung. Gleichzeitig steigt die Exziton-Bindungsenergie.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei Raumtemperatur das Substrat nur einen kleinen Einfluss auf die μ PL-Signaturen besitzt. Diese Fähigkeit von WSe₂ macht es zu einem wichtigen 2D Material, da es auf verschiedensten Substraten abgeschieden werden kann, ohne seine spektroskopischen Eigenschaften völlig zu verlieren.

3.5.1.2. μ PL-Spektren bei tiefen Temperaturen

Zeitintegrierte μ PL-Spektren, die bei einer Temperatur von 10 K aufgenommen wurden, sind in Abbildung 49 dargestellt. Gezeigt sind jeweils die μ PL von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄. Um die Leistungsabhängigkeit der μ PL-Spektren zu untersuchen wurde die Probe mit vier verschiedenen Anregungsleistungen angeregt. Die gemessenen Anregungsdichte an der Probe war 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{W}{cm^2}$ (schwarz).

Um die einzelnen Spezies, die zur μ PL bei tiefen Temperaturen beitragen, besser unterscheiden zu können, wurden auch für die Messungen bei 10 K die Spektren mit drei oder vier Gauß-Kurven gefittet. Die Anzahl der Gauß-Kurven wurde so gewählt, dass die Summe der Gauß-Kurven die gemessene Kurve am besten wiedergab. Die einzelnen Gauß-Kurven sind in dunkelgrau dargestellt und die Summe der Gauß-Kurven ist als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. Die dazugehörigen Fit-Parameter werden in Kapitel 3.5.1.4 diskutiert.

Im Gegensatz zu den Spektren bei Raumtemperatur konnten bei 10 K im Falle von exfolierten WSe₂ Monolagen auf SiO₂ und CVD gewachsene WSe₂ Monolagen auf Saphir vier verschiedene Spezies, die zur Emission beitragen, identifiziert werden. Für exfoliertes WSe₂ auf Saphir, MgF₂ und hBN-Si₃N₄, wurden jeweils nur drei Spezies, die zum μ PL-Spektrum bei 10 K beitragen, gefunden. Die vier Spezies konnten der Emission von Exzitonen (1.73 eV), von Trionen (1.71 eV), von Biexzitonen (1.69 eV) und von lokalisierten Zuständen (1.66 eV und kleinere Energien) zugeordnet werden. Die gefundenen energetischen Positionen der einzelnen Spezies zeigen eine gute Übereinstimmung mit den energetischen Positionen, die in [287], [167] und [278] gefunden wurde. Die durch die Anpassung mit Gauß-Kurven ermittelten Energien für die Emission vom lokalisierten Zustand, Biexziton, Trion und Exziton sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die gezeigten Daten stellen jeweils den Mittelwert der Emission für die verschiedenen Anregungsdichten mit der dazugehörigen Standardabweichung dar. Die in Klammern dargestellten Werte konnten nicht eindeutig einem Zustand zugeordnet werden.

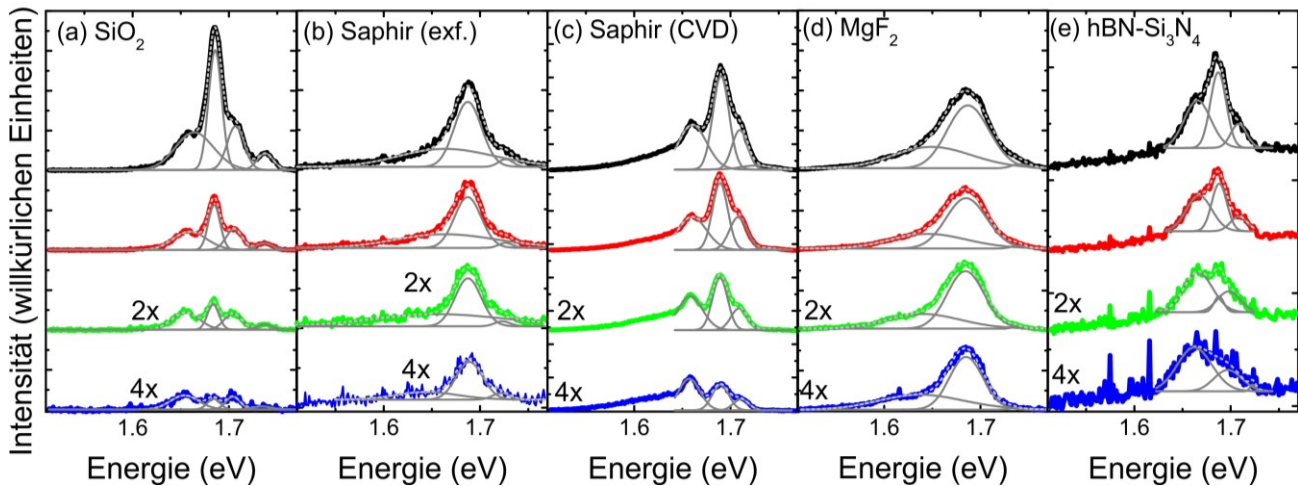


Abbildung 49 Zeitintegrierte μ PL-Spektren von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei 10 K. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂ und (e) Si₃N₄-hBN. Die Kurven wurden jeweils mit drei bis vier Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt.

Generell kann festgestellt werden, dass die energetischen Positionen der einzelnen Spezies innerhalb der Genauigkeit des Fits vergleichbar sind. Lediglich die energetischen Positionen der einzelnen Zustände für die CVD gewachsene WSe₂ Monolage auf Saphir liegen ähnlich wie bei den Messungen, die bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, bei höheren Energien. Aus diesem Grund kann kein Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex des Substrats und dem μ PL Spektrum bei tiefen Temperaturen festgestellt werden.

Für Saphir (exf.), MgF₂ und hBN-Si₃N₄ wurden kein eindeutiger Trion- und Exziton-Zustand gefunden. Es kann keine signifikante Separation des Exziton- und Trion-Peaks festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde die Schulter zu hohen Energien hin nur mit einer Kurve gefittet, selbst wenn es möglich wäre, dass die Schulter aus zwei Zuständen besteht. Wie in [116] beschrieben, kann sich das Intensitätsverhältnis von Exziton und Trion je nach dielektrischer Konstante des Substrats ändern. So könnte erklärt werden, warum Exziton und Trion bei manchen Substraten deutlich als zwei Peaks zu erkennen sind und bei anderen nur ein

Peak sichtbar ist. Für exfoliertes WSe₂ auf Si₃N₄ war es bei 10 K nicht möglich ein μ PL-Spektrum aufzunehmen, da hier die Emission des Substrats die Emission der Monolage überstrahlt hat.

Die exfolierten Monolagen auf Saphir und MgF₂ zeigen einen relativ Breiten mittleren Peak (20-40 meV Halbwertsbreite), während für die anderen Substrate die Biexzitonen-Emission viel schmaler ist (etwa 15 meV Halbwertsbreite). Die Halbwertsbreiten und Peakpositionen in Abhängigkeit des Substrates werden in Kapitel 3.5.1.4 ausführlicher diskutiert. Dies könnte ein Indiz für unterschiedliche Oberflächenqualitäten der Substrate oder Unterschiede in Bezug auf Defektzustände oder Verunreinigungen sein. Die gemessenen Halbwertsbreiten für Exziton (10 meV) und Trion (15 meV) zeigen eine gute Übereinstimmung zu denen in Wang et al. [158] bestimmten Halbwertsbreiten. Für alle Substrate sind die exzitonischen Zustände sehr schmal und zeigen eine sehr ähnliche energetische Position. Zudem stimmt die Emission für alle Substrate spektral überein. Die spektrale Vergleichbarkeit für die unterschiedlichen Substrate kann unter dem Aspekt verstanden werden, dass sehr viele Faktoren die spektralen Eigenschaften beeinflussen. So kann zum Beispiel die Verspannung, die beim Abkühlen des Monolagen-Substrat Systems eine Rolle für die Emission spielen oder es können sich gegensätzliche Effekte aufheben, wie zum Beispiel die Änderung der Bindungsenergie und Bandlücken-Renormalisierungen.

Zustand	SiO ₂ /Si	Saphir (exf)	Saphir (CVD)	MgF ₂	hBN-Si ₃ N ₄
Exziton (eV)	1.739 ±0.002	1.727 ±0.002	1.739 ±0.013	1.736 ±0.003	
Trion (eV)	1.706 ±0.001		1.710 ±0.001		1.705 ±0.010
Biexziton (eV)	1.685 ±0.001		1.689 ±0.001		1.687 ±0.005
Zustand (eV)		(1.689 ±0.001)		(1.687 ±0.002)	
Lokalisierter Zustand (eV)	1.660 ±0.005	1.664 ±0.016	1.662 ±0.004	1.642 ±0.005	1.667 ±0.002

Tabelle 3 Zusammenfassung der energetischen Positionen von Exziton, Trion, Biexziton und lokalisiertem Zustand bei 10 K für WSe₂ auf fünf verschiedenen Substraten. Für eine bessere Lesbarkeit wurden die Energien auf drei Dezimalstellen nach dem Komma gerundet. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus den für die vier verschiedenen Anregungsleistungen bestimmten Peakenergien. Die angegebenen Fehler beziehen sich auf die Standardabweichung. Die in Klammern angegebenen Werte konnten nicht eindeutig einem bestimmten Zustand zugeordnet werden.

3.5.1.3 Einfluss der Polarisation auf die μ PL-Spektren bei 10K

Um den exzitonischen Charakter der einzelnen Spezies weiter zu untersuchen, wurden in Analogie zu You et al. [167], Messungen mit zirkular polarisiertem Licht durchgeführt. Dabei wurde für die Anregung jeweils eine σ^+ -Konfiguration verwendet. Die Helizität der Photolumineszenz folgt genau der Helizität der Anregung. In anderen Worten, generiert rechtshändig zirkular polarisiertes Licht rechtshändig zirkular polarisierte Photolumineszenz und linkshändig zirkular polarisiertes Licht generiert linkshändig zirkular polarisierte Photolumineszenz. Für die Detektion der Photolumineszenz wurde abwechselnd eine σ^+ - und eine σ^- -Konfiguration verwendet. Diese Messung wurde zum einen mit einem Laser im Dauerstrichbetrieb (engl.: continuous wave, kurz: cw) mit einer Wellenlänge von 405 nm und einer Anregungsdichte von 1 kW/cm² durchgeführt. Diese Anregungsdichte liegt unterhalb der Zerstörungsschwelle der Probe für Laserlicht im Dauerstrichbetrieb. Zudem ist die Anregung mit diesem Laser sehr schwach, so dass die Moden besser identifiziert werden können, da bei dieser Anregungsleistung noch kein Plasma entstehen kann. Zum anderen wurde die polarisationsabhängige Messung mit einem gepulsten Laser mit einer Wellenlänge von 445 nm und einer Anregungsdichte von 10 kW/cm² durchgeführt. Auch hier wurde die Anregungsdichte so gewählt, dass sie grade unterhalb der Zerstörungsschwelle der Probe für gepulste Anregung lag und das Biexziton sichtbar war.

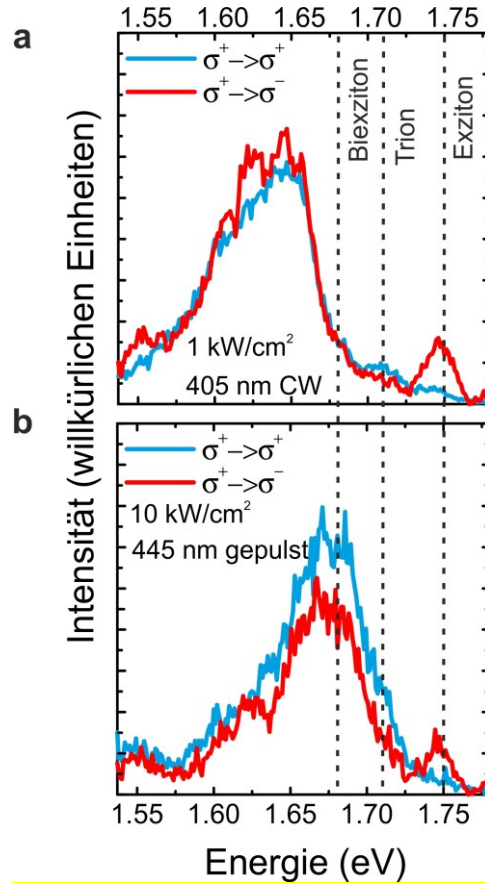


Abbildung 50 μ PL-Spektren für linkshändig und rechtshändig zirkular polarisiertes Licht von einer CVD gewachsenen WSe₂ Monolage auf Saphir bei 10 K. (a) μ PL-Spektrum, das mit einem zirkular polarisiertem Laser im Dauerstrichbetrieb mit einer mittleren Anregungsdichte von 1 kW/cm^2 in gleicher (blau) und entgegengesetzter (rot) Polarisation aufgenommen wurde. (b) Dieses μ PL Spektrum wurden mit denselben zirkularen Anregebedingungen wie (a) vermessen, jedoch wurde in diesem Fall ein gepulster Laser mit einer sehr viel höheren Anregungsdichte von 10 kW/cm^2 zur Anregung verwendet. Die Emissionsenergien von Exzitonen, Trionen und Biexzitonen sind als schwarze gestrichelte Linien eingezeichnet.

Biexzitonen bilden sich nur bei sehr hohen Anregungsdichten aus. Die Verwendung von gepulster Anregung kann Aufschluss über die Bildung von Biexzitonen geben, da gepulste Anregung eine sehr hohe Anregungsdichte aufweist. Wenn ein Zustand also nur bei gepulster Anregung sichtbar ist, bei der Anregung von Laserlicht im Dauerstrichbetrieb jedoch nicht, und dieser zudem noch einen geeigneten Polarisationsgrad aufweist, kann von der Bildung von Biexzitonen ausgegangen werden. Entsprechend zu Referenz [167] zeigen Defektzustände einen Grad der zirkularen Polarisation von $|\rho| < 0.1$. Exzitonische Zustände haben einen zirkularen Polarisationsgrad von $|\rho| > 0.1$ [167]. Abbildung 50 zeigt exemplarisch ein μ PL-Spektrum für CVD gewachsenes WSe₂ auf Saphir für die zwei unterschiedlichen zirkularen Polarisationen in gepulster und cw Anregung bei 10 K. Es ist zu erkennen, dass das Exziton nur bei Anregung in σ^+ - und Detektion in σ^- -Konfiguration auftritt. Das Trion hingegen ist stärker ausgeprägt bei Anregung in σ^+ - und Detektion in σ^+ -Konfiguration. Das Biexziton bildet sich nur bei gepulster Anregung aus. Bei cw-Anregung ist es nicht zu erkennen. Lediglich die Defektzustände (lokalisierten Zustände) scheinen weitestgehend unabhängig von der gewählten Anrege- und Detektionskonfiguration zu sein.

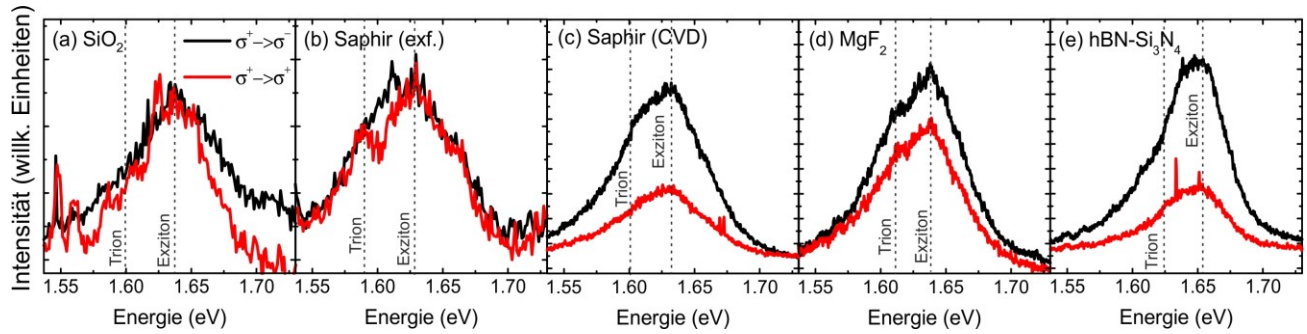


Abbildung 51 μ PL-Spektren für linkshändig und rechtshändig zirkular polarisiertes Licht bei 290 K. Die Emissionsenergien von Exzitonen (X) und Trionen (X*) sind als schwarze gestrichelte Linien eingezeichnet. Scharfe Zacken in den Kurven stellen Messartefakte da. Die dargestellten μ PL-Spektren wurden mit einem zirkular polarisierten Laser im Dauerstrichbetrieb mit einer relativ niedrigen Anregungsdichte von 1 kW/cm^2 in gleicher (rot) und entgegengesetzter (schwarz) Polarisation aufgenommen. Gezeigt sind Spektren von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂ und (e) Si₃N₄-hBN.

Um die zirkularen Komponenten in der Photolumineszenz zu charakterisieren, wird der zirkuläre Polarisationsgrad P eingeführt.

$$P = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)} \quad 88$$

Dabei ist $I(\sigma^\pm)$ die Intensität der links- bzw. rechtshändig zirkular polarisierten Komponente. Für perfekt zirkular polarisiertes Licht ist $P = 1$. Dementsprechend wurde für die Zustände die dem Exziton (X), Trion (X*) und Biexziton (XX) zugeordnet wurden ein signifikanter Grad der zirkulären Polarisation gefunden. Im Gegensatz dazu verändert sich die Photolumineszenz der Defektzustände im Wesentlichen nicht in Abhängigkeit der unterschiedlichen zirkulären Polarisationskonfigurationen.

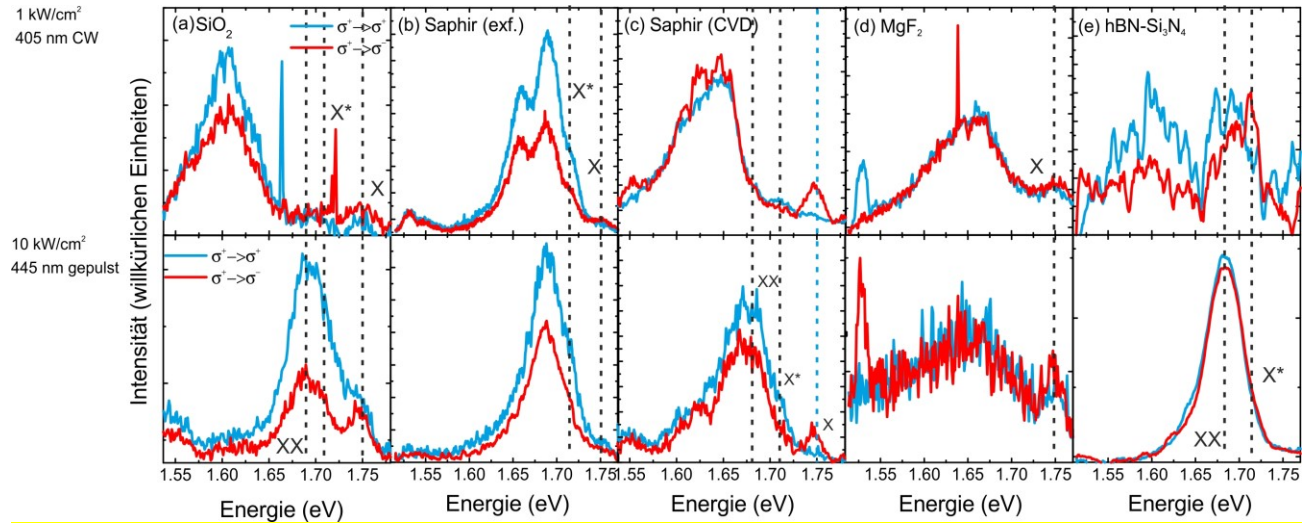


Abbildung 52 μ PL-Spektren für linkshändig und rechtshändig zirkular polarisiertes Licht bei 10 K. Die Emissionsenergien von Exzitonen (X), Trionen (X*) und Biexzitonen (XX) sind als schwarze gestrichelte Linien eingezeichnet. Scharfe Zacken in den Kurven stellen Messartefakte da. Die in der oberen Reihe dargestellten μ PL-Spektren wurden mit einem zirkular polarisiertem Laser im Dauerstrichbetrieb mit einer relativ niedrigen Anregungsdichte von 1 kW/cm^2 in gleicher (blau) und entgegengesetzter (rot) Polarisation aufgenommen. Die in der unteren Reihe dargestellten μ PL-Spektren wurden mit denselben zirkulären Anregebedingungen vermessen, jedoch wurde in diesem Fall ein gepulster Laser mit einer sehr viel höheren Anregungsdichte von 10 kW/cm^2 zur Anregung verwendet. Gezeigt sind Spektren von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂ und (e) Si₃N₄-hBN.

Die polarisationsabhängig vermessenen Spektren bei 290 K von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄ sind in Abbildung 51 für cw Anregung gezeigt. Hier wurde nur die Anregung mittels eines cw-Lasers betrachtet, da die Bildung von Biexzitonen bei Raumtemperatur keine Rolle spielt. Die einzelnen Zustände sind dabei mit schwarz gestrichelten Linien gezeigt und mit Exziton (X) und Trion (X*) gekennzeichnet. In rot ist jeweils die Messung mit einer $\sigma^+ \rightarrow \sigma^+$ -Konfiguration gezeigt und in schwarz die Messung mit einer $\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$ -Konfiguration. In Tabelle 4 sind die dazugehörigen Werte für den Grad der Polarisation angegeben. Alle Werte für den Polarisationsgrad bestätigen die vorherige Behauptung, dass es sich bei den beiden Spezies um exzitonische Zustände handelt. Lediglich der Polarisationsgrad des Trions von Saphir (exf.) spricht für einen lokalisierten Zustand. Das Exziton/Trion Verhältnis ist für die verschiedenen Proben sehr unterschiedlich. Wie von Lin et al. [116] beschrieben, ändert sich das Intensitätsverhältnis von Trion und Exziton je nach dielektrischer Umgebung. Yu et al. [172] führen eine Veränderung des Exziton/Trion Verhältnisses auf das Vorhandensein von vielen Ladungsträgern zum Beispiel durch Dotierung oder Fallenzustände zurück.

Bei den hier untersuchten Proben ist es auffällig, dass Proben mit einem niedrigen Exziton-Trion Verhältnis und einem hohen Polarisationsgrad bei Raumtemperatur viele verschiedene Spezies bei 10 K zeigen. Dies gilt insbesondere für Saphir (CVD), das mit einem Intensitätsverhältnis von Trion und Exziton von 20 % einen sehr niedrigen Wert besitzt. Der Polarisationsgrad für diese Probe liegt sowohl für das Exziton als auch für das Trion bei 0,4. Für diese Probe können bei 10 K eindeutig vier Spezies identifiziert werden und sie besitzt bei 10 K ein ausgeprägtes Biexziton. Bei SiO₂ liegt das Verhältnis von Exzitonen zu Trionen mit 26 % ebenfalls sehr niedrig. Der Polarisationsgrad für diese Probe beträgt für das Exziton 0,12 und für das Trion 0,22. Diese Werte sind im Vergleich zu den anderen Proben relativ niedrig. Die polarisationsabhängigen Messungen wurden zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt als die zuvor gezeigten Messungen. Der niedrige Polarisationsgrad der SiO₂ Probe ist wahrscheinlich auf eine Degeneration der Probe zurückzuführen. Diese Vermutung liegt nahe, da bei einem Vergleich von Abbildung 46 und Abbildung 51 auffällig ist, dass sich das Spektrum der SiO₂ Probe verändert hat. Für diese Probe können bei 10 K ebenfalls eindeutig vier Spezies identifiziert werden und sie besitzt bei 10 K ein ausgeprägtes Biexziton. Die WSe₂ Monolage auf hBN-Si₃N₄ besitzt ein mittleres Verhältnis von Exzitonen und Trionen mit 45 %. Auch hier ist der Polarisationsgrad für das Exziton als auch für das Trion mit etwa 0,46 relativ hoch. Für diese Probe können bei 10 K zwar nur drei Spezies identifiziert werden, jedoch besitzt auch sie bei 10 K ein ausgeprägtes Biexziton.

Für Saphir (exf.) liegt das Exziton/Trion Verhältnis mit 38 % im Mittelfeld der Werte. Für MgF₂ kann ein eindeutiger Wert für das Exziton/Trion Verhältnis nicht ermittelt werden, da die Exziton-Emission mit steigender Leistung sättigt. Für alle anderen Proben bleibt das Verhältnis von Exziton zu Trion für die verschiedenen Anregungsleistungen etwa konstant. Für MgF₂ ändert es sich stark mit der Anregungsleistung. Der Polarisationsgrad von sowohl Saphir (exf.) als auch MgF₂ liegt mit Werten um 0,15 relativ niedrig. Für diese beiden Proben war es bei 10 K nicht möglich ein eindeutiges Biexziton zu identifizieren.

Zusammenfassend scheint es so, dass Proben mit einem niedrigen Intensitätsverhältnis von Exzitonen zu Trionen und einem hohen Polarisationsgrad bei Raumtemperaturmessungen am ehesten einen biexzitonischen Zustand bei tiefen Temperaturen zeigen und sie die meisten unterschiedlichen Spezies bei tiefen Temperaturen zeigen.

Polarisationsgrad ρ	SiO ₂ /Si	Saphir (exf.)	Saphir (CVD)	MgF ₂	hBN-Si ₃ N ₄
Exziton	0,12	0,17	0,41	0,15	0,46
Trion	0,22	0,03	0,40	0,18	0,45
Exziton/Trion Verhältnis (%)	26	38	20	76 bis 292	45

Tabelle 4 Grad der zirkularen Polarisation für cw Anregung bei 290 K. Zusammenstellung der bestimmten Polarisationsgrade für die einzelnen Spezies, die im μ PL Spektrum bei 290 K für cw-Anregung identifiziert wurden. Zudem ist das Verhältnis der Trionintensität zur Exzitonintensität angegeben.

Die polarisationsabhängig vermessenen Spektren bei 10 K von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄ sind in Abbildung 52 für gepulste und cw Anregung gezeigt. Die einzelnen Zustände sind dabei mit schwarz gestrichelten Linien gezeigt und mit Exziton (X), Trion (X*) und Biexziton (XX) gekennzeichnet. In blau ist jeweils die Messung mit einer $\sigma^+ \rightarrow \sigma^+$ -Konfiguration gezeigt und in rot unterlegt die Messung mit einer $\sigma^+ \rightarrow \sigma^-$ -Konfiguration.

Da die Bildung von Biexzitonen, im Gegensatz zu der Bildung von Exzitonen und Trionen, eine viel stärkere Abhängigkeit von der Anregungsdichte zeigt, sind Biexzitonen nur für gepulste Anregung mit einer relativ hohen Anregungsdichte sichtbar. Exzitonen, Trionen und lokalisierte Zustände hingegen sind sowohl für gepulste wie auch für cw Anregung sichtbar. Der entsprechende zirkulare Polarisationsgrad der einzelnen Zustände auf den unterschiedlichen Substraten ist in Tabelle 5 zusammengefasst. Die in Klammern dargestellten Werte zeigen nicht den erwarteten Polarisationsgrad für den entsprechenden Zustand. Die Studie zeigt deutlich den exzitonischen Charakter einzelner Zustände bei tiefen Temperaturen. Zudem bestätigt sie die Bildung von Biexzitonen bei hohen Anregungsleistungen.

Polarisationsgrad ρ	SiO ₂ /Si		Saphir (exf.)		Saphir (CVD)		MgF ₂		hBN-Si ₃ N ₄	
Anregungsart:	gepulst	cw	gepulst	cw	gepulst	cw	gepulst	cw	gepulst	cw
Exziton	0.19	(0.02)	0.27	0.12	0.44	0.64	0.27	0.19		
Trion	0.42		0.25	0.27	0.30	0.21			(0.06)	0.24
Biexziton	0.37				0.24				(0.03)	
Zustand			0.21	0.29						
Lokalisierter Zustand	0.02	(0.16)	(0.13)	(0.20)	0.08	0.03	0.08	0.03	0.03	(0.29)

Tabelle 5 Grad der zirkularen Polarisation für gepulste und cw Anregung bei 10 K. Zusammenstellung der bestimmten Polarisationsgrade für die einzelnen Spezies, die im μ PL Spektrum bei 10 K für sowohl gepulste wie auch cw-Anregung identifiziert wurden. Für die in Klammern angegebenen Werte zeigt der Polarisationsgrad keinen eindeutigen Hinweis auf die vermessene Spezies.

3.5.1.4. Zusammenhang zwischen Anregungsdichte und μ PL

In Abbildung 53 und Abbildung 54 sind doppellogarithmische Darstellungen der Peakintensität (I_{PL}) in Abhängigkeit der Anregungsdichte (P_L) für 290 K und 10 K dargestellt. Diese Darstellung wurde gewählt, da sie die Rekombinationsmechanismen besser verdeutlichen kann. Die Emission von lokalisierten [278] und gebundenen [167] Zuständen wächst langsamer mit zunehmender Anregungsdichte als die Emission von exzitonischen Zuständen. Zudem weist die Emission von lokalisierten und gebundenen Zuständen eine sublineare Abhängigkeit von der Anregungsleistung auf. Durch die Verwendung von $P_L - I_{PL}$ Messungen können exzitonische Zustände durch ihre lineare bis superlineare Abhängigkeit von der Leistung identifiziert werden [167].

Die doppellogarithmischen Darstellungen in Abbildung 53 und Abbildung 54 können mithilfe eines Potenzgesetzes wie zum Beispiel $I_{PL} \sim P_L^\alpha$ [167] beschrieben werden. Dabei ist α ein linearer Faktor, auch Linearitätsfaktor genannt. Die Datenpunkte in Abbildung 53 und Abbildung 54 wurden aus den Gauß-Anpassungen, die in Kapitel 3.5.1.1. und Kapitel 3.5.1.2. zur Anpassung der μ PL-Spektren verwendet wurden, genommen. Die Peak-Position, die aus einer Mittelung der Peak-Positionen für die vier verschiedenen Anregungsdichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. Ein α -Wert zwischen 0.4 und 0.6 sollte dabei ein gebundenes Exziton bezeichnen. Hat α einen Wert von ungefähr 1 spricht man von einem freien Exziton und für α zwischen 1,2 und 2 von einem Biexziton.

Für die μ PL-Spektren bei Raumtemperatur konnten zwei diskrete Zustände identifiziert werden. Diese sind in Abbildung 53 als rote und schwarze Symbole dargestellt. Die schwarzen Symbole repräsentieren dabei das Exziton und die roten Symbole das Trion.

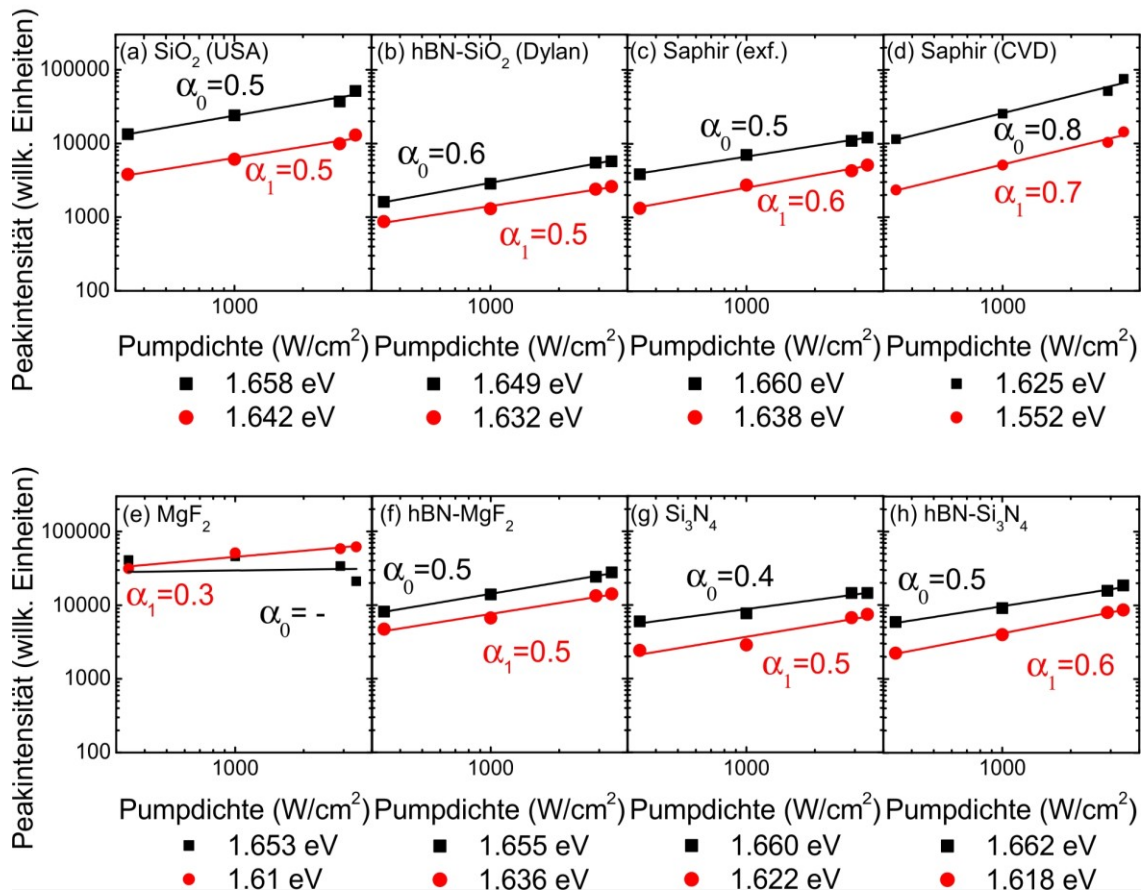


Abbildung 53 μ PL-Intensität aufgetragen gegen die Anregungsdichte für die verschiedenen Substrate bei 290 K. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Datenpunkte wurden aus den Gauß-Anpassungen, die für die μ PL-Spektren verwendet wurden, gewonnen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregungsdichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. Das Weiteren wurden die Daten mit einem Potenzgesetz gefittet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten und um den Rekombinationsmechanismus besser verstehen zu können. Schwarze Symbole können dem exzitonischen Zustand und rote Symbole dem trionischen Zustand zugeordnet werden. Für MgF₂ konnte für den exzitonischen Zustand kein α -Wert bestimmt werden.

Für die in Abbildung 53 dargestellten Messungen bei Raumtemperatur von (a) SiO₂, (b) hBN-SiO₂, (c) Saphir (exf.), (f) hBN-MgF₂, (g) Si₃N₄ und (h) hBN-Si₃N₄ wurden α -Werte von ungefähr 0,5 gefunden. Für CVD

gewachsenes WSe₂ auf Saphir (d) und exfoliertes WSe₂ auf MgF₂ (e) wurde jedoch ein anderes Verhalten beobachtet. Bezieht man sich auf die Ratengleichungen, die die Rekombination von freien und lokalisierten Ladungsträgern beschreiben, entspricht ein α -Werte von 0,5 der Rekombination von Elektronen-Loch-Paaren an lokalisierten Zentren [288]. Der etwas größere α -Wert von CVD gewachsenem WSe₂ auf Saphir kann durch die Anwesenheit von Defekten erklärt werden [285]. Für exfoliertes WSe₂ auf MgF₂ sieht es so aus, als ob die exzitonische Emission mit zunehmender Anregungsleistung sättigt, während die Emission des Trions sehr deutlich anwächst. Für MgF₂ konnte für den energetisch höher liegenden Zustand kein α -Wert bestimmt werden, da das Emissionsverhalten dieses Zustandes von einem weiteren Effekt überdeckt wird, der zum Beispiel der Oberflächenqualität des MgF₂-Substrates oder der Qualität der vermessenen WSe₂ Flocke zugeordnet werden kann. Die bestimmten α -Werte für die Messungen bei 290 K für die verschiedenen Substrate sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

Für die μ PL-Spektren bei tiefen Temperaturen konnten drei bzw. vier diskrete Zustände identifiziert werden. Diese sind in Abbildung 54 als rote, schwarze, grüne und blaue Symbole dargestellt. Die schwarzen Quadrate repräsentieren dabei das Exziton, die roten Kreise das Trion, die grünen Dreiecke das Biexziton und die blauen Dreiecke lokalisierte Zustände.

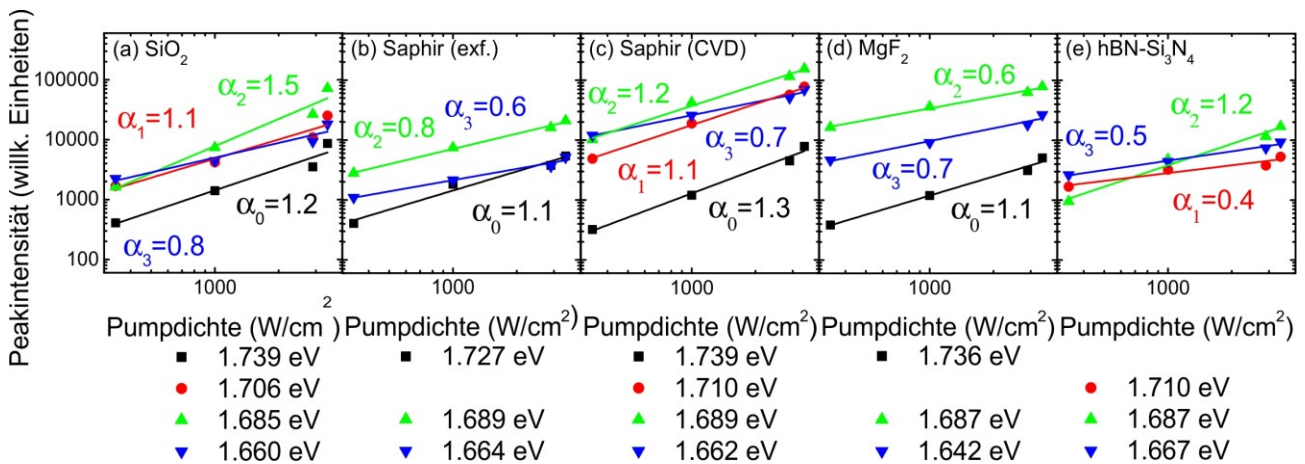


Abbildung 54 μ PL-Intensität aufgetragen gegen die Anregungsdichte für die verschiedenen Substrate bei 10 K. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Datenpunkte wurden aus den Gauß-Anpassungen, die für die μ PL-Spektren verwendet wurden, gewonnen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregungsdichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. Des Weiteren wurden die Daten mit einem Potenzgesetz gefittet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten und um den Rekombinationsmechanismus besser verstehen zu können. Schwarze Quadrate können dem exzitonischen, rote Kreise dem trionischen, grüne Dreiecke dem biexzitonischen und blaue Dreiecke dem lokalisierten Zustand zugeordnet werden.

Für die Messungen bei 10 K zeigen die Linearitätsfaktoren ein anderes Verhalten als für die Messungen bei 290 K. Ähnlich zu den von Huang et al. [285] gefundenen α -Werte für das Exziton liegen die hier gefundenen α -Werte für das Exziton zwischen 1.1 und 1.3. Diese Werte liegen zudem innerhalb der theoretischen Erwartungen, die in Referenz [288] ebenfalls dokumentiert sind. Für das Trion wurden im Rahmen dieser Arbeit α -Werte von 1.1 gefunden. Diese sind vergleichbar mit den zuvor berichteten α -Werten für das Trion von Yan et al. [157]. Eine mögliche Ursache für den etwas kleineren α -Wert für das Trion von hBN-Si₃N₄ könnte die relativ starke Hintergrund-Emission des Substrats sein, die beobachtet wurde. Durch diese starke Hintergrund-Emission wird die Qualität der Gauß-Anpassungen besonders für niedrige Leistungen reduziert.

Für hohe Leistungen sollte sich dieser Effekt abschwächen und die Emission der Monolage sich stärker vom Substrat abheben.

Der Linearitätsfaktor für das Biexziton von exfoliertem WSe₂ auf SiO₂/Si-Substrat und hBN-Si₃N₄ und CVD gewachsenem WSe₂ auf Saphir nimmt Werte zwischen 1.2 und 1.5 an. Diese Werte passen zu den früher berichteten etwas höher liegenden α -Werten von You et al. [167]. Obwohl für exfoliertes WSe₂ auf Saphir und MgF₂ ein Zustand gefunden wurde, der energetisch an der Position des Biexzitons liegt, passt der α -Wert für diese beiden Substrate nicht zu dem erwarteten α -Wert eines Biexzitons und somit kann der gefundene Zustand nicht eindeutig dem Biexziton zugeordnet werden. Wie schon in Kapitel 3.5.1.1. diskutiert, sind in diesen zwei Substraten wahrscheinlich mehr Defekte enthalten, welche zu einer lokalisierten Emission führen. Zudem scheint für MgF₂ wie ebenfalls zuvor diskutiert, die Oberflächenqualität des Substrates oder die Qualität der vermessenen Flocke auf MgF₂ schlechter zu sein als bei den anderen Substraten.

Der α -Wert des lokalisierten Zustands zeigt wie erwartet einen Wert kleiner als eins, genauer gesagt, zwischen 0,8 und 0,5. Er ist gut vergleichbar mit dem erwarteten Wert von 0,5, der in [278] bestimmt wurde. Eine Zusammenfassung der ermittelten α -Werte bei 10 K ist in Tabelle 6 gegeben.

Um die verschiedenen strahlenden Spezies zu den gemessenen Spektren zuordnen zu können, wurden wie in Kapitel 3.5.1.1. die Spektren mit Gauß-Kurven gefittet. Um einen besseren Überblick über die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der spektralen Fitkurven zu gewährleisten, durch die die Intensitäten der einzelnen Spezies bestimmt wurden, wurden nachfolgend sowohl die Halbwertsbreite wie auch die Peakposition zusammengefasst und diskutiert.

T (K)	Zustand	SiO ₂	hBN-SiO ₂	Saphir (exf.)	Saphir (CVD)	MgF ₂	hBN-MgF ₂	Si ₃ N ₄	hBN-Si ₃ N ₄
290	Exziton α -Wert	0,5	0,6	0,5	0,8	-	0,5	0,4	0,5
290	Trion α -Wert	0,5	0,5	0,6	0,7	0,3	0,5	0,5	0,6
10	Exziton α -Wert	1,2		1,1	1,3	1,1			
10	Trion α -Wert	1,1			1,1				(0,4)
10	Biexziton α -Wert	1,5			1,2				1,2
10	Zustand α -Wert			(0,8)		(0,6)			
10	Loka-lisierter Zustand α -Wert	0,8		0,6	0,7	0,7			0,5

Tabelle 6 Zusammenfassung der bestimmten α -Werte für WSe₂ auf verschiedenen Substraten bei 290 K und 10 K. Die in Klammern angegebenen Werte konnten nicht eindeutig einem bestimmten Zustand zugeordnet werden.

Die Halbwertsbreite als Funktion der Anregungsdichte der zum fitten verwendeten Gaußkurven für die untersuchten Proben ist in Abbildung 55 für die Messungen bei Raumtemperatur und in Abbildung 56 für

die Messungen bei tiefen Temperaturen dargestellt. Die gemittelten energetischen Positionen der einzelnen Spezies sind erneut der Legende zu entnehmen.

Bei Raumtemperatur konnten zwei Zustände identifiziert werden. Diese sind in Abbildung 55 als rote und schwarze Symbole dargestellt. Die schwarzen Symbole repräsentieren dabei das Exziton und die roten Symbole das Trion.

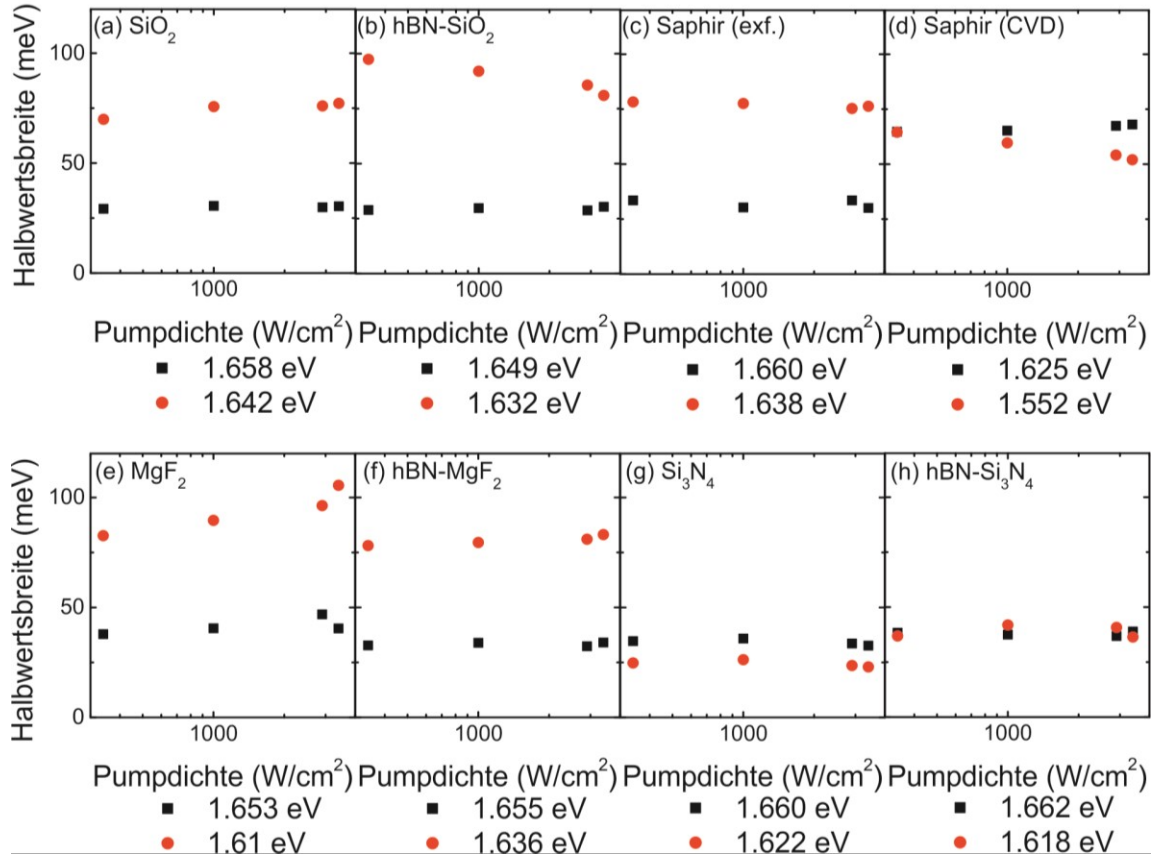


Abbildung 55 Halbwersbreite als Funktion der Anregungsdichte für WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten bei 290 K. Die gemittelte energetische Position der einzelnen Peaks ist jeweils in der Legende gegeben. Die Datenpunkte wurden aus den Gauß-Anpassungen, die für die μ PL-Spektren verwendet wurden, gewonnen und sind halblogarithmisch aufgetragen. Besonders für die kleinste Anregungsleistung waren die zugrundeliegenden Daten in manchen Fällen sehr verrauscht und das Signal sehr schwach. Dies führt dazu, dass manche der Fit-Parameter eine relativ hohe Unsicherheit besitzen.

Die Halbwersbreite der beiden Gauß-Kurven ist im Falle von CVD gewachsenes WSe₂ auf Saphir (60 meV) und für exfoliertes WSe₂ auf hBN-Si₃N₄ (30 meV) für Exziton und Trion nahezu identisch. Auch für exfoliertes WSe₂ auf Si₃N₄ liegen die Halbwersbreiten von Exziton (30 meV) und Trion (20 meV) sehr nahe aneinander. Für alle anderen Substrate beträgt die Halbwersbreite des energetisch höher gelegenen Zustandes, also des Exzitons bei etwa 30 meV. Das Trion besitzt für die anderen Substrate eine Halbwersbreite von etwa 75 meV. Die Tatsache, dass alle exfolierten Monolagen bei Raumtemperatur eine sehr ähnliche Halbwersbreite des höhergelegenen energetischen Zustandes besitzen, zeigt, dass die Verspannungen in der CVD gewachsenen Probe zu einer Verbreiterung der Linienbreite des exzitonischen Zustandes führen. Der niederenergetische Zustand wird von der Verspannung der CVD gewachsenen WSe₂ Probe sehr viel weniger beeinflusst. Er wird sogar etwas schmaler im Vergleich zu der exfolierten Probe auf Saphir.

Im Falle von exfoliertem WSe₂ auf hBN-Si₃N₄ und Si₃N₄ besitzt das Exziton eine ähnliche Halbwertsbreite wie die Exzitonen auf den anderen Substraten. Lediglich die Halbwertsbreite des Trions scheint von Si₃N₄ als Substrat beeinflusst zu werden, wobei die Verwendung von hBN als Pufferschicht diesen Effekt abschwächt. Das Trion besitzt bei der Verwendung von Si₃N₄ als Substrat eine deutlich kleiner Halbwertsbreite als bei allen anderen Substraten.

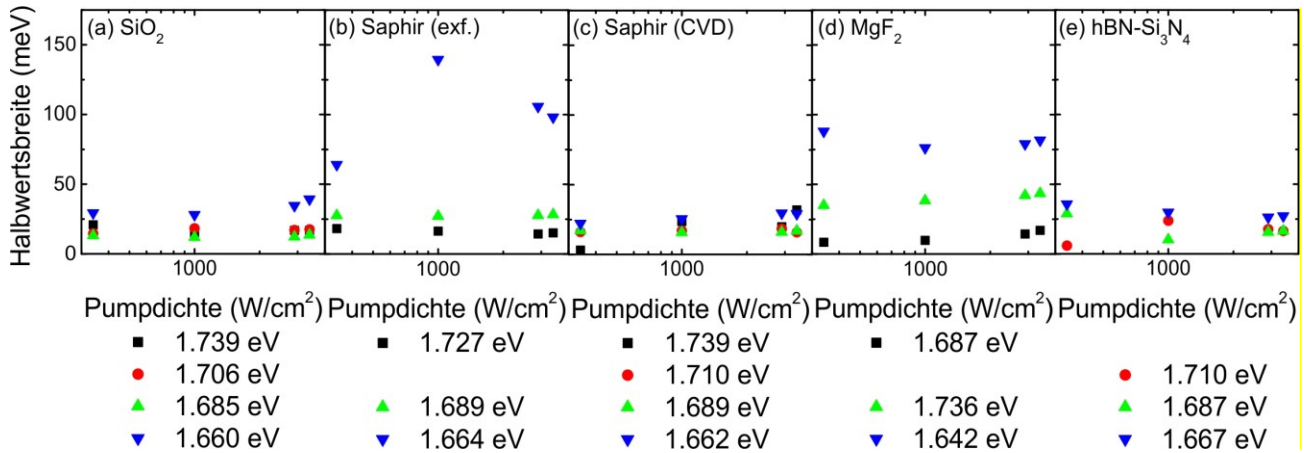


Abbildung 56 Halbwertsbreite als Funktion der Anregungsdichte für WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten bei 10 K. Die gemittelte energetische Position der einzelnen Peaks ist jeweils in der Legende gegeben. Die Datenpunkte wurden aus den Gauß-Anpassungen, die für die μ PL-Spektren verwendet wurden, gewonnen und sind halblogarithmisch aufgetragen. Besonders für die kleinste Anregungsleistung waren die zugrundeliegenden Daten in manchen Fällen sehr verrauscht und das Signal sehr schwach. Dies führt dazu, dass manche der Fit-Parameter eine relativ hohe Unsicherheit besitzen.

Für tiefe Temperaturen zeigen die einzelnen Spezies im Falle von SiO₂, Saphir (CVD) und hBN-Si₃N₄ eine sehr ähnliche Halbwertsbreite von etwa 25 meV (Abbildung 56). Es scheint, als würden die Zustände mit einer besonders schmalen Halbwertsbreite einen exzitonischen Charakter besitzen. So haben Exziton, Trion und Biexziton für alle Substrate, die diese Zustände zeigen, eine Halbwertsbreite von etwa 15 meV (Abbildung 56). Im Falle von MgF₂ und Saphir (CVD) zeigt das Exziton und teilweise auch das Trion eine ähnliche Halbwertsbreite, wie bei den anderen Substraten. Die Halbwertsbreite des Zustandes mit der niedrigsten energetischen Position und im Falle von MgF₂ auch des Zustandes mit der mittleren energetischen Position zeigen eine deutlich größere Halbwertsbreite, als die anderen Zustände. Dies unterstützt noch einmal die Aussage, wie anhand der Linearitätsfaktoren diskutiert, dass der Zustand, der an der energetischen Position des Biexzitons liegt, nicht eindeutig dem Biexziton zugeordnet werden kann. In beiden Fällen ist der mittlere Peak mit einer energetischen Position von 1.689 eV im Falle von Saphir (exf.) und 1.687 eV für MgF₂ mit einer Linienbreite, die größer als 25 meV ist, deutlich breiter als das Exziton (Abbildung 56). Besonders auffällig ist, dass der Zustand, der den lokalisierten Zuständen zugeordnet wurde, für diese beiden Substrate deutlich breiter ist als für die anderen Substrate. Die Halbwertsbreiten für diese beiden Substrate bei 10 K können als Hinweis auf ein verstärktes Auftreten von Defektzuständen und lokalisierten Elektronen gesehen werden und deuten zudem auf eine Unterdrückung von diskreten Trion- und Biexziton-Zuständen hin.

Die Peakposition als Funktion der Anregungsdichte ist in Abbildung 57 für 290 K und in Abbildung 58 für 10 K dargestellt. Die gemittelten energetischen Positionen der einzelnen Spezies sind erneut der Legende zu entnehmen. Die Peakposition bei Raumtemperatur zeigt sowohl für das Exziton (schwarze Punkte in Abbildung 57) wie auch für das Trion (rote Punkte in Abbildung 57) nur sehr kleine Änderungen für die vermessenen Substrate. Das einzige Substrat, das eine deutlich niedrigere Peakposition sowohl für das

Exziton als auch für das Trion aufweist, ist Saphir (CVD). Dies kann, wie zuvor beschrieben durch Verspannungen, die während des Wachstums der Probe entstehen, erklärt werden. Für die Messungen bei tiefen Temperaturen sind in Abbildung 58 erneut das Exziton in schwarz, das Trion in rot, das Biexziton in grün, dargestellt. Die lokalisierten Zustände werden in blau dargestellt. Es ist erkennbar, dass die energetische Position der einzelnen Spezies auf den verschiedenen Substraten sehr gut übereinstimmt. Die Abweichungen sind minimal.

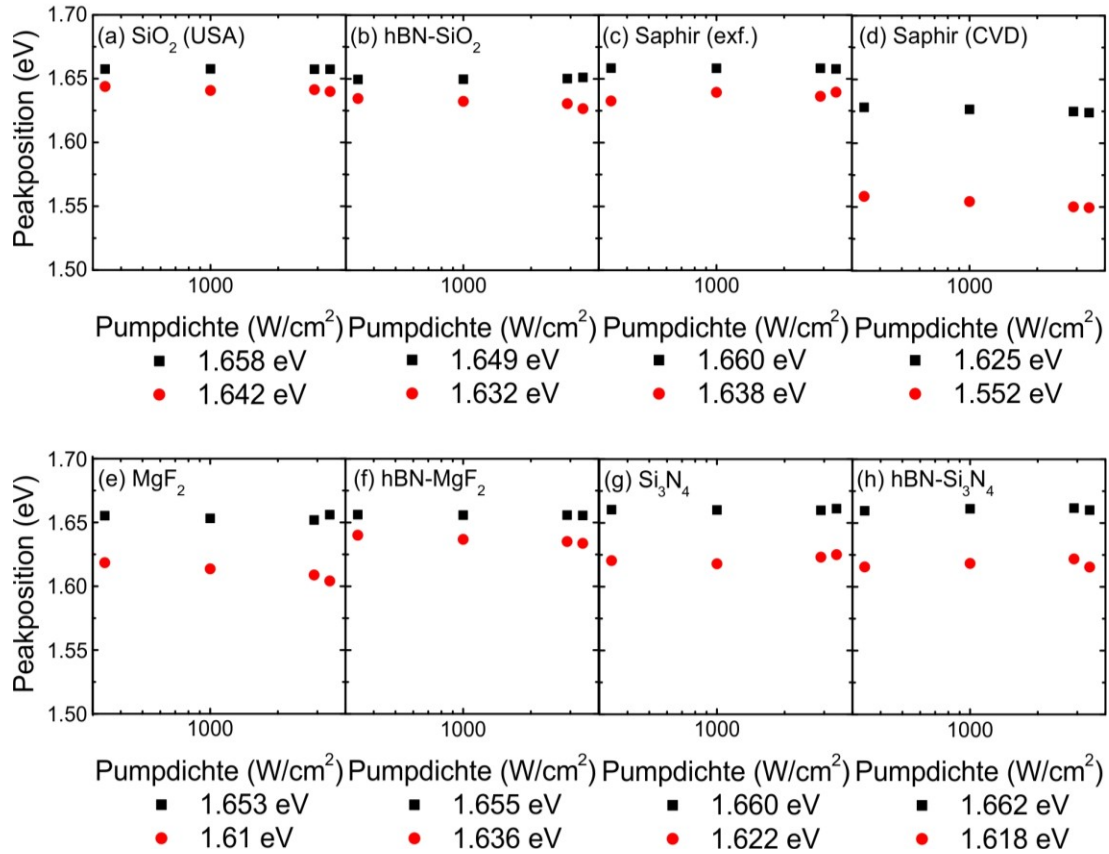


Abbildung 57 Peakposition als Funktion der Anregungsdichte für WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten bei 290 K. Die gemittelte energetische Position der einzelnen Peaks ist jeweils in der Legende gegeben. Die Datenpunkte wurden aus den Gauß-Anpassungen, die für die μ PL-Spektren verwendet wurden, gewonnen und sind halblogarithmisch aufgetragen. Besonders für die kleinste Anregungsleistung waren die zugrundeliegenden Daten in manchen Fällen sehr verrauscht und das Signal sehr schwach. Dies führt dazu, dass manche der Fit-Parameter eine relativ hohe Unsicherheit besitzen.

Mit dieser Zusammenstellung der Parameter, die aus den Gauß-Anpassungen bei der spektralen Analyse gewonnen wurden, werden die zuvor vorgestellten Ergebnisse und Analysen weiter vervollständigt. Sie unterstützt die Aussage, wie ähnlich die spektralen Signaturen von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichsten Substraten aussehen können und dass es möglich ist, auf sehr unterschiedlichen Substraten bei tiefen Temperaturen viele exzitonische Zustände zu sehen. Es zeigt sich jedoch auch, dass sich für gewisse Substrate signifikante Änderungen der Photolumineszenz-Signaturen ergeben können.

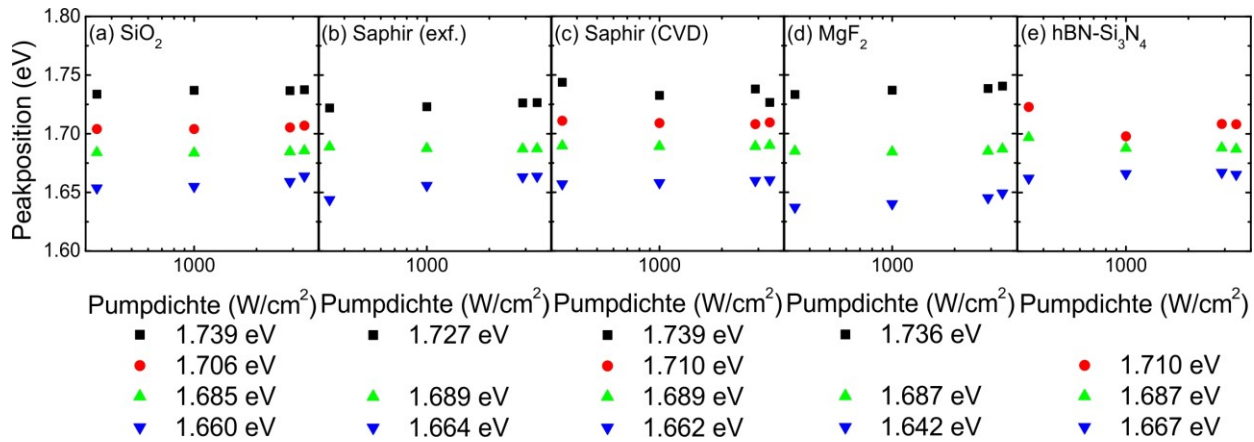


Abbildung 58 Peakposition als Funktion der Anregungsdichte für WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten bei 10 K. Die gemittelte energetische Position der einzelnen Peaks ist jeweils in der Legende gegeben. Die Datenpunkte wurden aus den Gauß-Anpassungen, die für die μ PL-Spektren verwendet wurden, gewonnen und sind halblogarithmisch aufgetragen. Besonders für die kleinste Anregungsleistung waren die zugrundeliegenden Daten in manchen Fällen sehr verrauscht und das Signal sehr schwach. Dies führt dazu, dass manche der Fit-Parameter eine relativ hohe Unsicherheit besitzen.

3.5.1.5. Reproduzierbarkeit der μ PL-Spektren bei Raumtemperatur

Die Reproduzierbarkeit der μ PL Spektren bei Raumtemperatur wurden in dieser Arbeit ebenfalls untersucht und die Daten dazu sind im Anhang (Kapitel 5.1) gezeigt. Bei der Untersuchung der Reproduzierbarkeit wurden zum einen verschiedene Stellen auf eine Monolagenflocke untersucht und zum anderen unterschiedliche Monolagenflocken auf einem Substrat. Des Weiteren werden WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten des gleichen Typs verglichen.

FAZIT

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die μ PL-Spektren von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten sehr reproduzierbar sind. Eine Ausnahme dazu stellen Proben mit unebenem Substrat dar. Auch zu kleine Monolagenflocken können die Reproduzierbarkeit der μ PL beeinflussen. Einen weiteren Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der μ PL-Spektren scheint das Ausheizen der Probe nach der Herstellung zu haben. Proben, die nicht ausgeheizt wurden, haben in der Regel eine niedrigere PL-Intensität, was auf Kleberreste oder sonstige Verunreinigungen der Probe zurückzuführen ist.

Des Weiteren ist auffällig, dass sich alle μ PL-Spektren, bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurden, sehr ähnlich sehen. Dies gilt nicht nur für die Spektren, sondern auch für die Linearitätsfaktoren, die Halbwertsbreite und die Peakposition. Die Verwendung von mehrlagigem hBN scheint also zu sehr reproduzierbaren Ergebnissen zu führen, bei denen die Art des unter dem hBN liegenden Substrates keine allzu große Rolle zu spielen scheint.

3.5.2. μ PL-Transienten

In diesem Unterkapitel sollen die Transienten der μ PL sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10 K diskutiert werden. Dabei werden die Transienten bei Raumtemperatur durch eine bimolekulare Funktion angepasst, denen ein Kapitel gewidmet wird. Zum Schluss wird die Reproduzierbarkeit der μ PL Transienten bei Raumtemperatur untersucht.

3.5.2.1. μ PL-Transienten bei Raumtemperatur

Die zeitaufgelöste μ PL der untersuchten Proben auf verschiedenen Substraten ist in Abbildung 59 bei Raumtemperatur dargestellt. Es wurden vier verschiedene Anregungsdichten zur Messung verwendet. Die Werte der verwendeten Anregungsdichten waren 43 μ W (blau), 125 μ W (grün), 360 μ W (rot) und 430 μ W (schwarz). Für die Messungen wurde ein gepulster Laser mit einer Zentralwellenlänge von 445 nm und einer Pulslänge von 100 fs verwendet. Der Laser wurde mithilfe eines Mikroskop-Objektivs auf die Probe fokussiert. Auf der Probe entstand so ein Spot, der ca. 4 μ m im Durchmesser hatte und ein Gauß-Profil besitzt. Daraus resultiert eine mittlere Fläche, die angeregt wurde, von 12,6 μ m². Berücksichtigt man diese Flächen, ergeben sich aus den gewählten Anregungsleistungen folgende Pumpdichten: 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz).

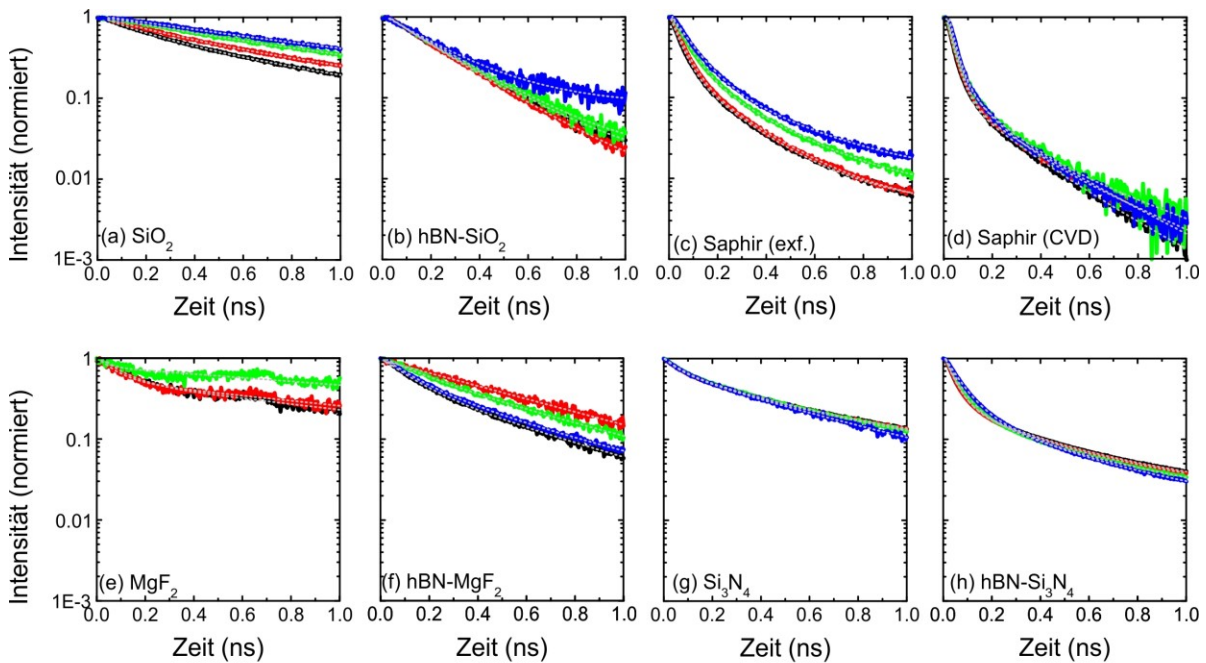


Abbildung 59 μ -PL Transienten für unterschiedliche Substrate bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μ PL Transienten für vier unterschiedliche Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) SiO₂-hBN, (c) Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) MgF₂-hBN, (g) Si₃N₄ und (h) Si₃N₄-hBN. Alle Kurven wurden exponentiell gefittet, um die verschiedenen Zerfallskonstanten zu ermitteln. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt.

Die Transienten wurden mit triexponentiellen Kurven angepasst. Dazu wurden Fits der Form

$$f(t) = A * \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + C * \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right)$$

verwendet. Diese Fit-Kurven sind als graue gestrichelte Linien gezeigt.

Die Transienten wurden mittels einer APD spektral integriert aufgenommen. Sie wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die maximale Intensität normiert. Die μ PL-Transienten wurden nicht spektral aufgelöst aufgenommen, da die hier gewählten Pumpdichten sehr niedrig sind und somit besonders für die niedrigste Pumpdichte das Signal nicht mehr vom Hintergrundrauschen zu trennen gewesen wäre.

Bei der Aufnahme der zeitaufgelösten μ PL wurde darauf geachtet, dass für jede Pumpdichte zuerst ein μ PL-Spektrum und anschließend eine μ PL-Transiente aufgenommen wurde. Somit dienen die μ PL-Spektren als Nachweis für ein Signal, dass von einer Monolage stammt.

Bei der Messung der WSe₂ Monolage auf dem transparenten MgF₂ Substrat wurde das PL Signal im Bereich der schnellen Abklingzeit durch eine periodisch auftretende Reflexion, die mit einem etwa 400 ps großen Abstand zum Hauptpuls auftritt, gestört (siehe Abbildung 59). Jedoch wurde bei den Raumtemperaturmessungen nur diese eine Messung durch die niedrige Zählrate an der APD und eine schlechte Signalqualität beeinflusst. Dies kann zum einen auf das ungewöhnliche spektrale Verhalten der MgF₂ Probe zurückgeführt werden, zum anderen wurde diese eine Probe ungenauer in die APD eingekoppelt. Das Fehlen der Kurve für die kleinste Anregungsdichte im Falle von MgF₂ kann durch die schlechte Signalqualität in dieser Messung erklärt werden. Trotzdem können auch für die MgF₂-Probe Abklingzeiten bestimmt werden und diese mit den anderen Substraten verglichen werden.

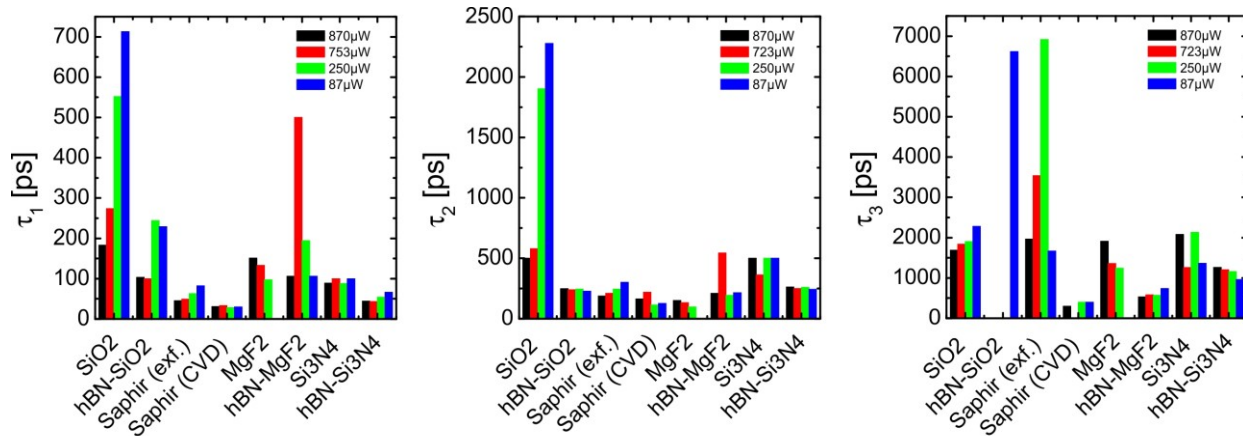


Abbildung 60 Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μ PL-Transienten gewonnen wurden für WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei Raumtemperatur. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) SiO₂-hBN, (c) Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) MgF₂-hBN, (g) Si₃N₄ und (h) Si₃N₄-hBN. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_3 der längsten.

In Abbildung 60 sind Balkendiagramme für die acht untersuchten Substrate gezeigt. Die gewählten Anregungsdichten sind wie oben beschrieben 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Vermessen wurde jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) SiO₂-hBN, (c) Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) MgF₂-hBN, (g) Si₃N₄ und (h) Si₃N₄-hBN. Es wurden triexponentielle Anpassungen benutzt, um alle drei erfassbaren Abklingzeiten zu bestimmen. Dabei stellt τ_1 die schnellste Abklingzeit dar, τ_2 die mittelschnelle Komponente und τ_3 den langsamsten Teil der Abklingzeit. Es wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Fit-Parameter für alle Daten triexponentielle Anpassungen benutzt, obwohl für manche Datensätze ein biexponentieller Fit ausreichend gewesen wäre. Dieses Vorgehen führt dazu, dass für manche Proben die Abklingzeiten τ_2 und τ_3 sehr ähnlich sind.

Die dritte Abklingzeit τ_3 ist hier der Vollständigkeit halber gezeigt. Für die weitere Diskussion werden lediglich die Zeiten τ_1 und τ_2 verwendet. Dieses Vorgehen wurde gewählt, da die Amplitude C der dritten Zerfallszeit nur sehr niedrig ist und somit nur sehr wenig zum gemessenen Signal beiträgt. Zudem konnte die dritte Komponente nicht für alle Proben klar identifiziert werden, da sie für manche Proben sehr verrauscht war oder kein Signal detektierbar war.

Im Folgenden werden die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 qualitativ, aber nicht quantitativ diskutiert. Die Begründung für dieses Vorgehen liegt darin, dass die sehr schnellen Abklingzeiten von einigen zehn ps nicht die wirklichen Abklingzeiten repräsentieren, da die zeitliche Auflösung des Aufbaus nur 40 bis 50 ps beträgt. Somit repräsentieren die Abklingzeiten nur Trends. Da für alle Substrate keine Nachbearbeitung der Daten vorgenommen wurde, wie zum Beispiel eine Entfaltung, sind die Ergebnisse untereinander vergleichbar und erlauben es, Tendenzen innerhalb einer Unsicherheit von einigen ps festzuhalten.

Für Abklingzeiten unter 10 ps wird die Dynamik durch nicht-strahlende Auger-Prozesse bestimmt [289] gefolgt von einem Energie-Transfer, der bei etwa 100 ps sein Gleichgewicht erreicht. Das heißt, dass die Dynamik in dem 100 ps Zeit Bereich hauptsächlich von Wechselwirkungen der Elektronen mit dem Phononen System beeinflusst wird. Die Zerfallskonstante im mittleren und langen Zeitbereich entsprechen dem Energie-Transfer und der Abkühlung des Gitters [289].

Bei Raumtemperatur zeigen WSe₂ Monolagen auf SiO₂, SiO₂-hBN, MgF₂ und MgF₂-hBN eine längere Zeit für τ_1 als die Monolagen auf den anderen Substraten. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Pumpdichte, die schnelle Abklingzeit kürzer wird. Ähnlich wie in [256] beschrieben, führen wir dieses Verhalten auf eine höhere Exziton-Exziton Annihilation zurück. Aufgrund der höheren Pumpdichte sinkt die nötige Diffusionslänge für Exziton-Exziton Annihilation. Die hier untersuchte diffusions-assistierte Exziton-Exziton Annihilation kann als möglicher Mechanismus für das Auftreten der sehr schnellen Exziton-Zerfallskomponente mit hohen Anregungsdichten, erklären. Die Exziton-Exziton Annihilation tritt mit einer Wahrscheinlichkeit von P_{EEA} auf. Dabei relaxiert ein Exziton nichtstrahlend in den Grundzustand, wenn sich zwei Exzitonen nach einer Diffusion über eine gewisse Strecke treffen [256]. Die langsame Abklingzeit τ_2 zeigt das gleiche Verhalten, wie die schnelle Zerfallskonstante. Erneut sind die langsamen Abklingzeiten für SiO₂, SiO₂-hBN, MgF₂ und MgF₂-hBN länger als für die anderen Substrate. Die langsamen Zerfallszeiten für SiO₂, SiO₂-hBN und Saphir (exf.) werden schneller mit steigender Anregungsdichte, während für die anderen Substrate die langsamen Zerfallszeiten relativ konstant bleiben. Diese schneller werdenden Zerfallszeiten mit steigender Anregungsdichte werden erneut Exziton-Exziton Annihilationen zugeordnet. Bei Raumtemperatur können Änderungen im Abklingverhalten der Proben nicht alleine den verschiedenen Substraten zugeordnet werden, da noch andere Effekte wie zum Beispiel Interaktionen mit Phononen oder Auger-Prozesse eine Rolle spielen können. Allgemein kann festgestellt werden, dass die Verwendung von hBN zu einem schnelleren Abklingen der Photolumineszenz führt, verglichen mit den Proben ohne hBN. Auf der langen Zeitskala τ_2 zeigen alle Proben, bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurde, nahezu die gleiche Abklingzeit. Hier ist die Abklingzeit nicht von der Anregungsdichte abhängig. Dies bestätigt die Annahme, dass das Gleichgewicht der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen-System nahezu erreicht ist. Die Dynamik scheint durch das zugrundeliegende Phononen-System bestimmt zu werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben auf dem freiliegenden Substrat auf einer Zeit-Skala im Bereich von 100 ps eine Dynamik, die von der Anregungsdichte abhängt. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass hier flussabhängige

Rekombinationsprozesse, wie zum Beispiel Exziton-Exziton Annihilation, noch eine Rolle spielen, während diese in den Proben mit hBN bereits abgeschlossen sind.

3.5.2.2. Anpassung der μ PL-Transienten bei Raumtemperatur durch eine bimolekulare Funktion

Um die Annahme der Exziton-Exziton Annihilation bei Raumtemperatur weiter zu verfestigen, wurden die Transienten bei Raumtemperatur mit der zuvor in Kapitel 3.2.5 beschriebenen bimolekularen Funktion angepasst. Dafür wurde die folgende differentielle Gleichung benutzt [258]:

$$\frac{dN}{dt} = G(t) - \frac{N}{\tau} - \beta N^2 - \gamma \frac{N^2}{\tau d}$$

90

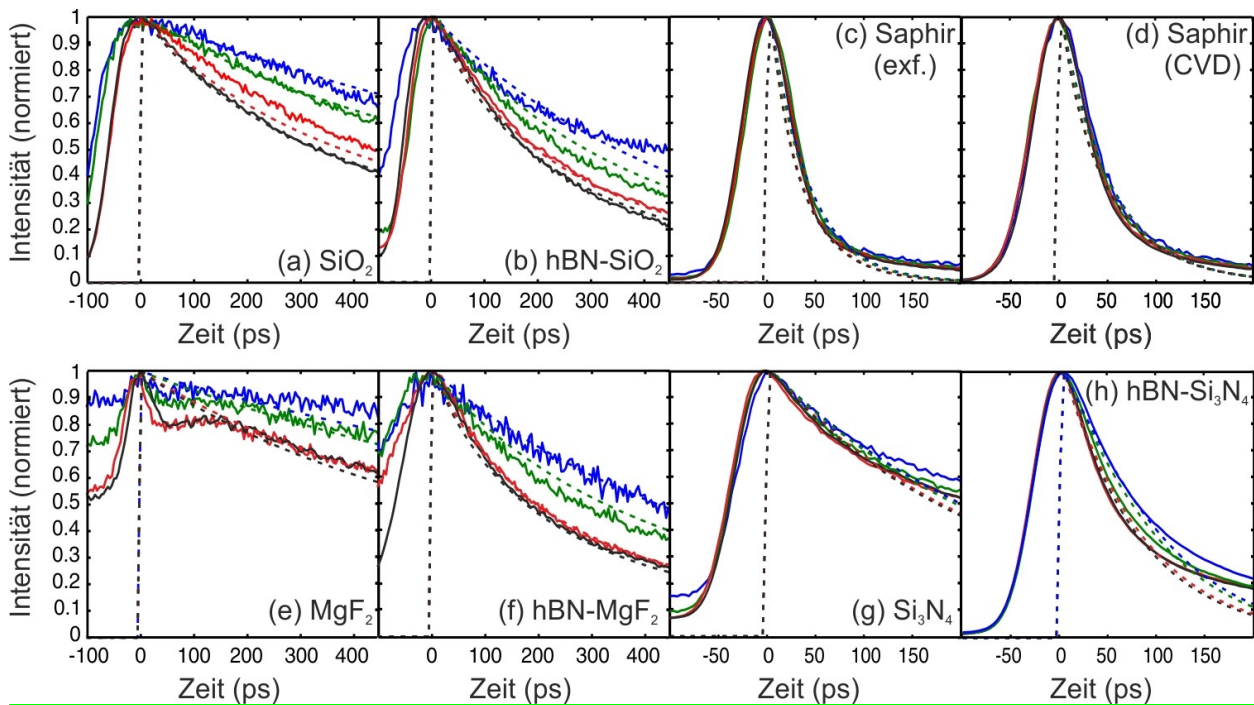


Abbildung 61 μ PL-Transienten angepasst durch eine bimolekulare Funktion bei Raumtemperatur. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) SiO₂-hBN, (c) Saphir (exf.), (d) Saphir (CVD), (e) MgF₂, (f) MgF₂-hBN, (g) Si₃N₄ und (h) Si₃N₄-hBN.

Die Zuordnung der beobachteten leistungsabhängigen Verkürzung der Abklingzeit bei Raumtemperatur zur Exziton-Exziton Annihilation wird durch das bimolekulare Modell unterstützt [258]. Mit diesem Modell wurden bimolekulare Anpassungen der Daten vorgenommen. Die entsprechenden Fits zusammen mit den Transienten bei Raumtemperatur sind in Abbildung 61 gezeigt. Für eine gegebene Zeitkonstante, ist der einzige Term, der eine Verkürzung der Abklingzeit mit steigender Anregungsdichte beschreibt, die durch Kollisionen bedingte bimolekulare Annihilation. Dies führt zu einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Dieses Modell beschreibt den leistungsabhängigen Trend der normierten Transienten, wie in Abbildung 61 gezeigt. Die verwendeten Fit-parameter sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Auch hier ist den Daten zu entnehmen, dass die Verwendung von hBN im Vergleich zu den Proben ohne hBN die Abklingzeit der Photolumineszenz verkürzt. Aus den Anpassungen mit der bimolekularen Funktion können zwei Hauptergebnisse gezogen werden. Erstens, ist in allen Proben der Annihilations-Prozess bei Raumtemperatur viel stärker von der diffusions-limitierten Annihilation bestimmt

als von der langreichweitigen Annihilation. Zweitens, ist die Annihilation der Proben mit hBN im Vergleich zu denen ohne hBN viel größer.

Parameter	SiO ₂	hBN-SiO ₂	Saphir (exf.)	Saphir (CVD)	MgF ₂	hBN-MgF ₂	Si ₃ N ₄	hBN/Si ₃ N ₄
β (cm ² /fs)	2,9e-16+/-0.2e-16	4.2e-17+/-0.2e-16	1.8e-17+/-0.2e-17	1.6e-16+/-0.2e-16	1.8e-17+/-0.2e-17	5.18e-17+/-0.2e-17	1.1e-16+/-0.2e-16	7.1e-16+/-0.2e-16
γ (cm ³ 10 ⁻¹³ s ^{d-1})	2+/-0.2	2e+/-0.2	0.8e+/-0.02	4+/-0.2	0.2+/-0.02	0.2+/-0.02	0.7+/-0.02	0.6+/-0.02
d	0.2+/-0.02	0.19+/-0.02	0.27+/-0.02	0.20+/-0.02	0.19+/-0.02	0.19+/-0.02	0.03+/-0.02	0.48+/-0.02
τ (ps)	169+/-5	56+/-5	41+/-2	51+/-2	418+/-10	230+/-10	287+/-5	77+/-5

Tabelle 7 Fit-Parameter der bimolekularen Funktion für die verschiedenen Substrate bei der Verwendung der transienten bei Raumtemperatur.

3.5.2.3. μ PL-Transienten bei tiefen Temperaturen

Die zeitaufgelöste μ PL der untersuchten Proben auf verschiedenen Substraten ist in Abbildung 62 bei tiefen Temperaturen dargestellt. Es wurden vier verschiedene Anregungsdichten zur Messung verwendet. Die Werte der verwendeten Anregungsdichten waren 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Die Transienten wurden wie zuvor beschrieben mit triexponentiellen Kurven angepasst. Dazu wurden Fits der Form

$$f(t) = A * \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + B * \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + C * \exp\left(\frac{-t}{\tau_3}\right) \quad 91$$

verwendet. Dabei stellen A , B und C die Amplituden dar und τ_1 , τ_2 und τ_3 die Abklingzeiten. Diese Fit-Kurven sind als graue gestrichelte Linien gezeigt. Die Transienten wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf die maximale Intensität normiert. Erneut wurden die μ PL-Transienten nicht spektral aufgelöst aufgenommen, da die hier gewählten Pumpdichten sehr niedrig sind und somit besonders für die niedrigste Pumpdichte das Signal nicht mehr vom Hintergrundrauschen zu trennen gewesen wäre. Zudem liegen besonders für tiefe Temperaturen die spektralen Spezies sehr nah aneinander, was eine Auflösung dieser in der Zeit zusätzlich schwierig macht. In anderen Worten, da exzitonische Beiträge (also Exziton, Trion und Biexziton) bei tiefen Temperaturen nur eine sehr schwache μ PL zeigen und dieses Signal für die einzelnen Spezies häufig als Schulter bei niedrigeren Energien auftritt (zum Beispiel Biexziton und Trion), ist es, selbst wenn man spektrale Gaußanpassungen der μ PL-Daten vornimmt, sehr schwierig eine umfassende und vergleichende Analyse durchzuführen. Zudem ist keine absolute Vergleichbarkeit der PL Signaturen bei 10 K gegeben, da die Spektren der WSe₂ Monolagen auf den verschiedenen Substraten sehr unterschiedlich aussehen. Für alle gezeigten Proben wird die Abklingzeit mit steigender Pumpdichte kürzer.

In Abbildung 63 sind Balkendiagramme für die fünf untersuchten Substrate gezeigt. Die gewählten Anregungsdichten entsprechen den zuvor gewählten. Vermessen wurde jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂, und (e) Si₃N₄-hBN. Es wurden triexponentielle Anpassungen benutzt, um die drei Abklingzeiten zu bestimmen. Dabei stellt τ_1 die schnellste Abklingzeit dar, τ_2 die mittelschnelle Komponente und τ_3 den langsamsten Teil der Abklingzeit. Es wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der

Fit-Parameter für alle Daten triexponentielle Anpassungen benutzt, obwohl für manche Datensätze ein biexponentieller Fit ausreichend gewesen wäre. Dieses Vorgehen führt dazu, dass für manche Proben die Abklingzeiten τ_2 und τ_3 sehr ähnlich sind.

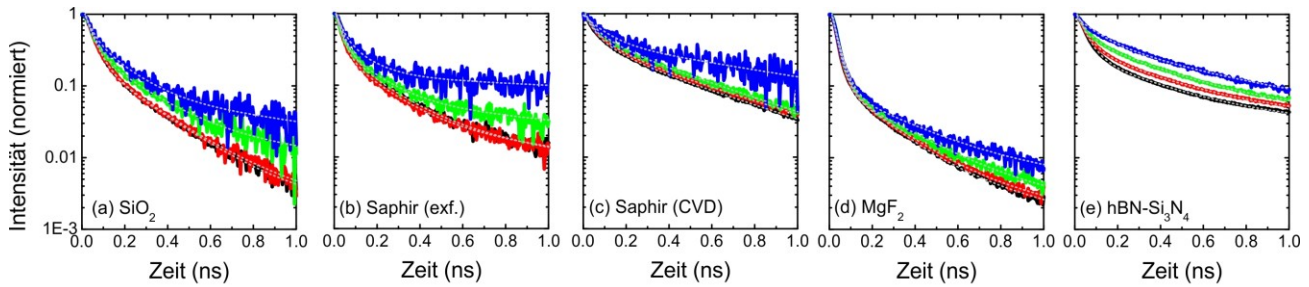


Abbildung 62 μ -PL Transienten für unterschiedliche Substrate bei 10 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μ PL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂, und (e) Si₃N₄-hBN. Alle Kurven wurden exponentiell gefittet, um die verschiedenen Zerfallskonstanten zu ermitteln. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt.

Für alle Substrate scheinen die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 bei tiefen Temperaturen stärker von der Pumpdichte abzuhängen als bei den bei Raumtemperatur gemessenen Proben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass Biexzitonen stärker von der Pumpdichte abhängen [167]. Biexzitonen treten wie zuvor gezeigt nur bei tiefen Temperaturen auf und sind bei Raumtemperatur nicht sichtbar.

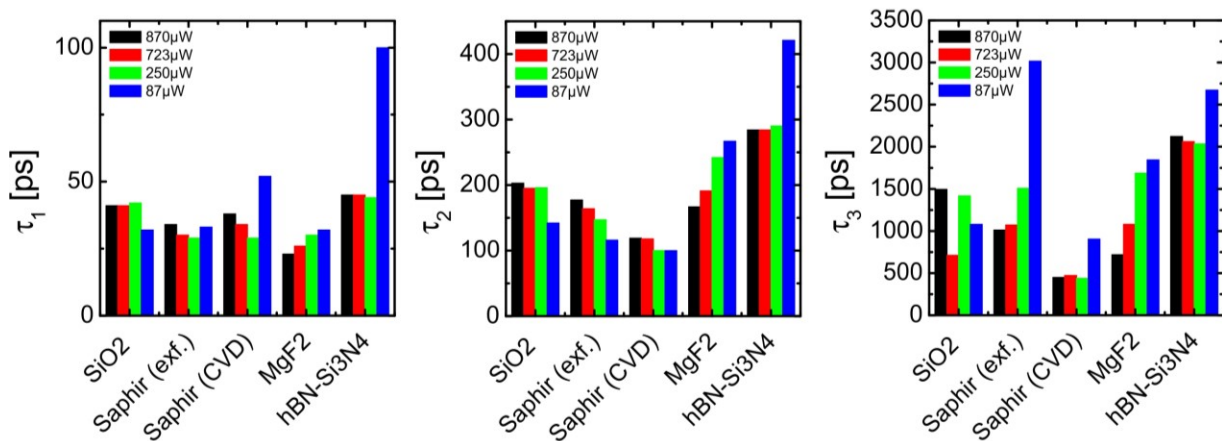


Abbildung 63 Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μ PL-Transienten gewonnen wurden für WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei tiefen Temperaturen. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Gezeigt ist jeweils WSe₂ auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir (CVD), (d) MgF₂, und (e) Si₃N₄-hBN. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_3 der längsten.

Bei tiefen Temperaturen scheint die schnelle Zerfallszeit für kleine Anregungsdichten mit steigender Anregungsleistung zu sinken. Für hohe Anregungsdichten bleibt τ_1 unverändert oder sinkt leicht ab. Ein Vergleich mit der Leistungsabhängigkeit der in Abbildung 49 gezeigten Spektren für die verschiedenen Proben zeigt, dass bei der kleinsten Anregungsleistung die Emission des Trions, des Biexzitons und der lokalisierten Zustände etwa gleich viel zum Spektrum beitragen. Das Exziton spielt bei kleinen Anregungsleistungen keine ausgeprägte Rolle. Bei mittleren Anregungsleistungen reduziert sich der Einfluss

der lokalisierten Zustände auf die totale Emission im Vergleich zu den anderen Spezies. Bei hohen Anregungsleistungen dominiert die Emission des Biexzitons die totale Emission [167].

Der Einfluss des Substrats auf die PL-Emission wird bei tiefen Temperaturen wichtiger, da Auger Prozesse und Phononen hier vernachlässigt werden können. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle noch mal auf den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex des Substrats und den Emissionseigenschaften der Monolage eingegangen werden. Ein Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex des Substrats und der Abklingzeit der PL-Emission ist hier erkennbar. Die schnelle Abklingzeit der Monolage auf dem Substrat mit dem kleinsten Brechungsindex scheint hier die schnellste zu sein, während die Abklingzeit der Monolage auf dem Substrat mit dem größten Brechungsindex die langsamste ist. Dies könnte jedoch auch ein Effekt der Oberflächenqualität des Substrates sein, da die Qualität der Oberfläche bei tiefen Temperaturen einen signifikanten Einfluss auf die Exziton Dynamik haben kann. Damit könnte erklärt werden, dass WSe₂ auf hBN-Si₃N₄ eine besonders langsame Abklingzeit besitzt, da hBN eine atomar-flache Pufferschicht bildet. Jedoch zeigen sich für diese Monolagen im Spektrum keine besonders ausgeprägten exzitonischen Signaturen im Vergleich zu den anderen Monolagen. Dies unterstützt nochmals die Behauptung, dass die dielektrische Umgebung der Grund für die Trends in den Abklingzeiten darstellen könnte.

Die langsamere Zerfallskonstante τ_2 zeigt bei tiefen Temperaturen zwei Trends. MgF₂ und hBN-Si₃N₄ zeigen schnellere Zerfallszeiten mit höheren Anregungsdichten, während die Abklingzeiten der Monolagen auf den anderen Substraten bei steigender Pumpdichte langsamer werden. Die Transienten von MgF₂ und hBN-Si₃N₄ können mit einer biexponentiellen Funktion gefittet werden, während die Transienten der anderen Proben mit einer triexponentiellen Funktion angepasst werden mussten. Es wurde trotzdem für die Anpassung aller Transienten, für eine bessere Vergleichbarkeit eine triexponentielle Funktion, gewählt.

Die langsamste Zerfallskonstante τ_3 wird für alle Proben außer SiO₂ bei tiefen Temperaturen schneller mit steigender Anregungsdichte. Für SiO₂ kann kein Trend für die Abklingzeit mit steigender Anregungsdichte festgestellt werden.

3.5.2.4. Reproduzierbarkeit der Abklingzeiten bei Raumtemperatur

Die Reproduzierbarkeit der μ PL Transienten bei Raumtemperatur wurden in dieser Arbeit ebenfalls untersucht und die Daten dazu sind im Anhang (Kapitel 5.2) gezeigt. Dabei wurden zum einen verschiedene Stellen auf einer Monolagenflocke untersucht und zum anderen unterschiedliche Monolagenflocken auf einem Substrat. Des Weiteren werden WSe₂ Monolagen auf verschiedenen Substraten des gleichen Typs verglichen. Die gewählten Anregungsdichten für alle Proben sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz).

FAZIT

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die μ PL-Transienten von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten sehr reproduzierbar sind. Es können nur kleine Variationen der Abklingzeiten innerhalb der einzelnen Substrate festgestellt werden. Eine Ausnahme dazu stellen Proben mit unebenem Substrat dar. Auch sehr kleine Monolagenflocken können die Reproduzierbarkeit der μ PL-Transienten beeinflussen. Für nahezu alle Proben kann ein Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und Abklingzeit hergestellt werden. Mit steigender Anregungsleistung sinkt in vielen Fällen die Abklingzeit.

Des Weiteren ist auffällig, dass sich alle μ PL-Transienten, bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurden, sehr ähnlich sehen. Die Proben, bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurde, klingen jeweils schneller ab als ihre Pendanten ohne hBN. Lediglich die MgF₂-Probe fällt aus diesem Muster. Dies kann jedoch auf die schlechte Signalqualität der MgF₂-Probe ohne hBN zurückgeführt werden. Die Verwendung von hBN scheint zu sehr reproduzierbaren Ergebnissen zu führen, bei denen die Art des unter dem hBN liegenden Substrates keine allzu große Rolle spielt.

3.5.3. Ausblick: zeitaufgelöste μ PL-Messungen mittels Streak-Kamera

In diesem Unterkapitel soll ein Ausblick auf die zukünftige Detektion der Photolumineszenz-Emission mittels einer Streak-Kamera gegeben werden. Dabei kann gleichzeitig ein sowohl zeit- als auch spektral-aufgelöstes Bild aufgenommen werden. Die mittels Streak-Kamera aufgenommenen Messdaten werden anschließend mit den zuvor vorgestellten spektral-aufgelösten Daten des Spektrometers und den zeitaufgelösten Daten des APDs verglichen und diskutiert.

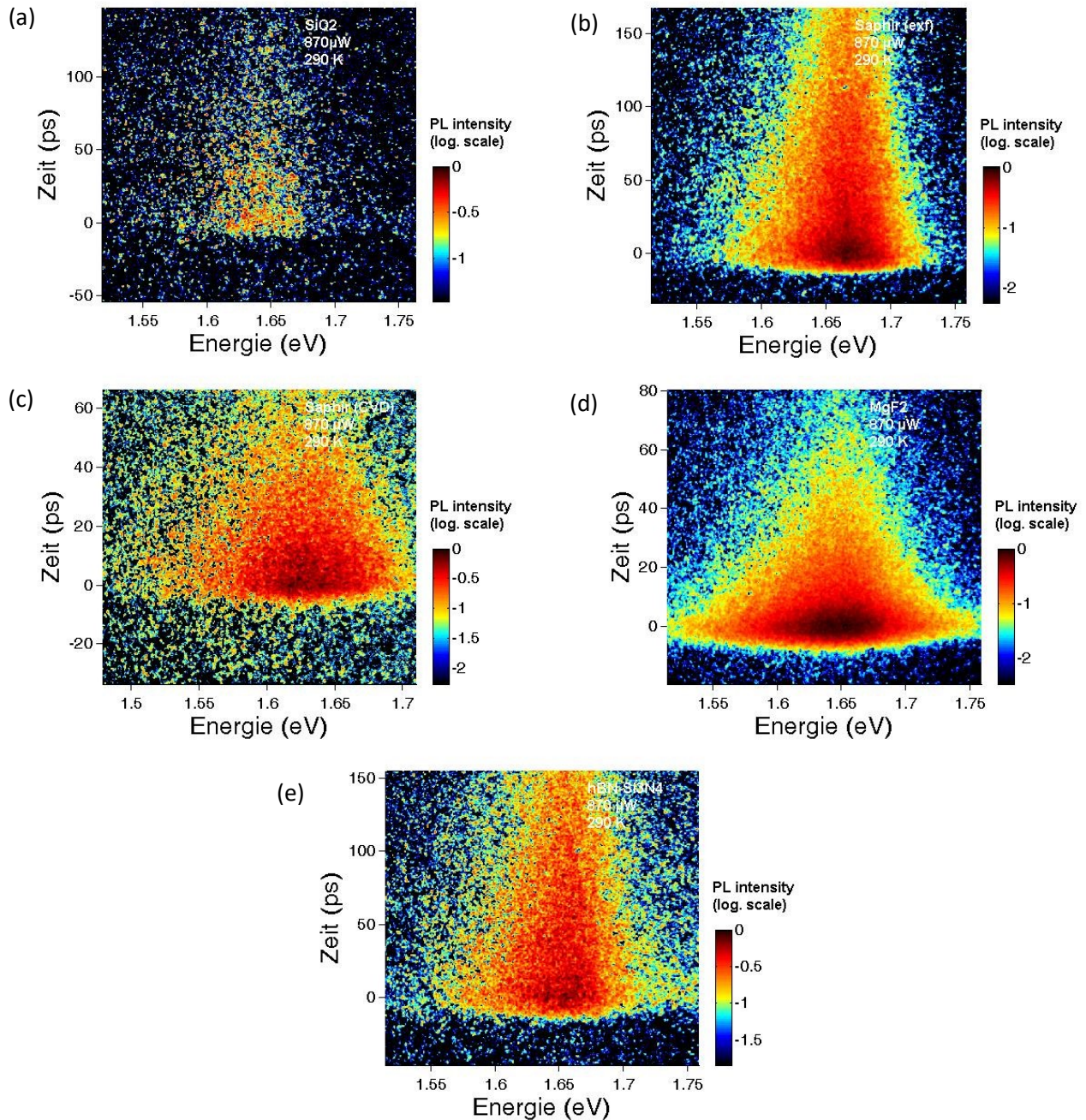


Abbildung 64 Zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL: engl.: „time-resolved photoluminescence“) Intensitäts-Graphen von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei 290 K als Funktion der Emissionsenergie und der Zeit nach der Anregung. Gezeigt sind Graphen, die mit einer Anregungsdichte von $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ aufgenommen wurden. Die Intensität ist in einer logarithmischen Skala angegeben. Zur Detektion der gezeigten Photolumineszenz wurde eine Streak-Kamera verwendet. Gezeigt sind WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

Um die Detektion der Photolumineszenz von Monolagen mittels einer Streak-Kamera zu testen, wurden fünf WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten mittels Streak-Kamera vermessen. Dabei sollte zum einen gezeigt werden, dass die Intensität der PL von Monolagen ausreicht, um Sie mit einer Streak-Kamera detektieren zu können. Des Weiteren sollte verifiziert werden, dass die zuvor angegebenen Trends für die PL-Abklingzeiten, die unterhalb der zeitlichen Auflösung der APD liegen, mit der Streak-Kamera verifiziert werden können.

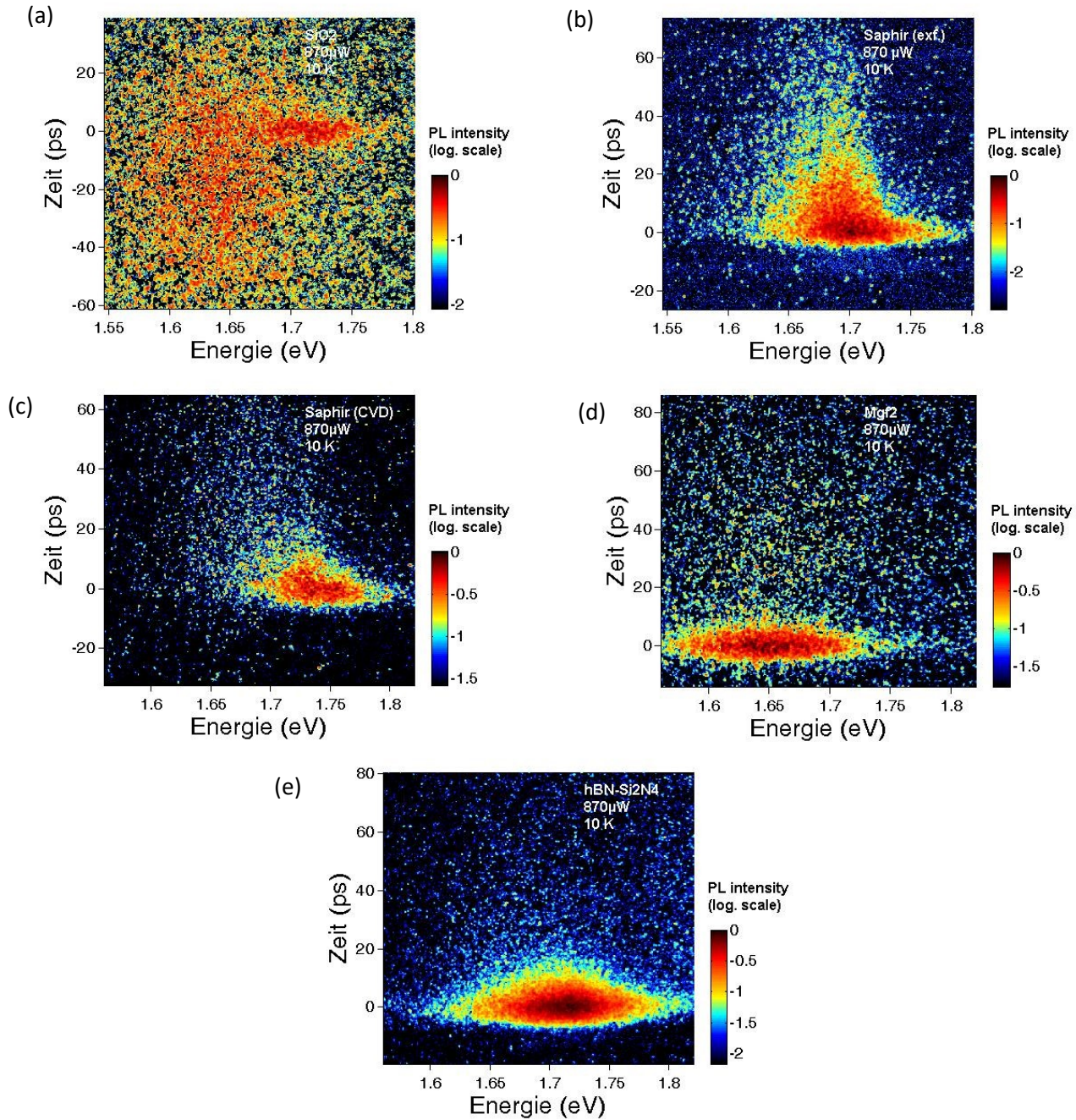


Abbildung 65 Zeitaufgelöste Photolumineszenz-Intensitäts-Graphen von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei 10 K als Funktion der Emissionsenergie und der Zeit nach der Anregung. Gezeigt sind Graphen, die mit einer Anregungsdichte von $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ aufgenommen wurden. Die Intensität ist in einer logarithmischen Skala angegeben. Gezeigt sind WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

Dazu sind in Abbildung 64 und Abbildung 65 2D-Streak-Kamera Bilder von fünf verschiedenen WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bei einer Proben temperatur von 290 K und 10 K gezeigt. Dargestellt sind zeitaufgelöste Photolumineszenz (TRPL: engl.: „time-resolved photoluminescence“) Intensitäts-Graphen als Funktion der Emissionsenergie und der Zeit nach der resonanten Anregung. Dabei ist die PL-Intensität für eine bessere Darstellung der zum Teil sehr schwachen Photolumineszenz in einer logarithmischen Skala angegeben. Die dargestellten 2D Bilder wurden bei einer Anregungsdichte von $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ aufgenommen. Gezeigt sind WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

Vergleicht man die dargestellten 2D-Photolumineszenz-Abbildung bei Raumtemperatur in Abbildung 64, fällt zunächst auf, dass die Intensität der PL der WSe₂ Monolagen auf den unterschiedlichen Substraten sehr unterschiedlich ausfällt. Besonders die Photolumineszenz der WSe₂ Monolage auf SiO₂-Substrat fällt deutlich schwächer aus als die Photolumineszenz der anderen Monolagen. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei den Messungen bei 10 K, die in Abbildung 65 dargestellt sind. Eine mögliche Begründung für die deutlich schwächere Photolumineszenz der WSe₂ Monolage auf SiO₂ könnte darin liegen, dass die Probe trotz Lagerung im Vakuum mit der Zeit degradiert ist oder sie könnte durch vorangegangene Messungen, wie die Raman-Spektroskopie, die nicht unter Vakuum-Bedingungen durchgeführt wurden, beschädigt worden sein. Des Weiteren fällt auf, dass besonders bei Raumtemperatur die PL der CVD gewachsenen WSe₂-Probe auf Saphir Substrat breiter ist, als die PL der anderen Proben. Auch die Abklingzeiten der Photolumineszenz der unterschiedlichen Proben scheinen voneinander abzuweichen.

In Abbildung 66 und Abbildung 67 ist ein Vergleich der μ PL-Spektren, die mittels Streak-Kamera aufgenommen wurden (schwarz), sowie der μ PL-Spektren, die mittels des zuvor verwendeten Spektrometers aufgenommen wurden (rot), gezeigt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen gezeigt. Die gezeigten Spektren wurden mit einer Anregungsdichte von $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ vermessen und aufgenommen. Gezeigt sind WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

Insgesamt fällt auf, dass sich die μ PL-Spektren für die beiden Detektionstechniken sowohl in der Position der Maximalintensität der PL als auch in der Form des Spektrums sehr ähnlich sehen. Bei Raumtemperatur weicht lediglich die WSe₂ Monolage auf MgF₂-Substrat in ihrer Form von der zuvor vorgestellten Messung ab. Wie bereits erläutert, kann eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten in der Oberflächenqualität des Substrates der MgF₂-Probe oder der schlechteren Qualität der vermessenen MgF₂ Flocke gefunden werden, zum Beispiel durch räumliche Dotierungsunterschiede. Die PL-Intensität der vermessenen WSe₂ Monolage auf SiO₂-Substrat fällt bei der Detektion mittels Streak-Kamera deutlich geringer aus. Da die beiden Messserien nicht zum selben Zeitpunkt durchgeführt wurden, kann dies erneut ein Hinweis darauf sein, dass die WSe₂ Monolage auf SiO₂-Substrat im Laufe der Zeit degradiert ist.

Bei einer Temperatur von 10 K gleichen sich die Ergebnisse für die μ PL-Spektren von Saphir (exf.), Saphir (CVD) und hBN-Si₃N₄ der beiden Detektionstechniken. Auffällig ist jedoch, dass die einzelnen zum Spektrum beitragenden Spezies in den mit der Streak-Kamera aufgenommenen Spektren nicht mehr deutlich voneinander zu unterscheiden sind. Eine Erklärung hierfür kann in der Tatsache gefunden werden, dass durch die sehr niedrige Intensität der Photolumineszenz von Monolagen die Messungen mit einer sehr

großen Spaltbreite von 200 μm am Monochromator vor der Streak-Kamera durchgeführt wurden. Zudem ist das in der Streak-Kamera vorhandene Gitter für die hier vorgestellten Messungen eher ungeeignet. Durch die große Spaltbreite fällt zwar mehr Intensität auf die Streak-Kamera, es geht jedoch die spektrale Auflösung verloren.

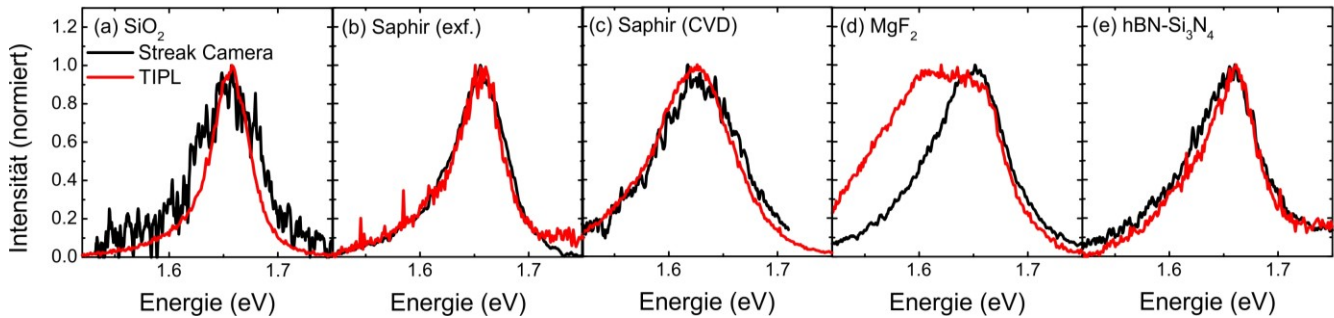


Abbildung 66 Vergleich der μPL -Spektren, die mittels Spektrometer (TIPL, engl.: time-integrated photoluminescence) aufgenommen wurden, mit den μPL -Spektren, die mit der Streak-Kamera aufgenommen wurden, bei 290 K. Gezeigt sind Graphen, die mit einer Anregungsdichte von $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ aufgenommen wurden von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

Auch bei tiefen Temperaturen weichen die Spektren der WSe₂ Monolagen auf SiO₂ und MgF₂ deutlich von den zuvor vorgestellten Spektren ab. Im Falle von SiO₂ kann eine Ursache hierfür in der sehr geringen Intensität der Photolumineszenz bei der Messung mit der Streak-Kamera gesehen werden. Die Spektren liegen zwar in ihrem Maximum an einer energetisch ähnlichen Position, jedoch ist die Messung mit der Streak-Kamera so verrauscht, dass es nicht möglich ist, die Spektren wirklich miteinander zu vergleichen, geschweige denn einzelne Spezies zu identifizieren. Im Falle von MgF₂ liegt das Intensitätsmaximum der PL für die beiden Detektionsmethoden an einer deutlich unterschiedlichen energetischen Position. Eine Begründung hierfür kann erneut in der Oberflächenqualität des Substrates der MgF₂-Probe oder der schlechtere Qualität der vermessenen MgF₂ Flocke gefunden werden. Auch die MgF₂ Probe scheint im Laufe der Zeit degradiert zu sein.

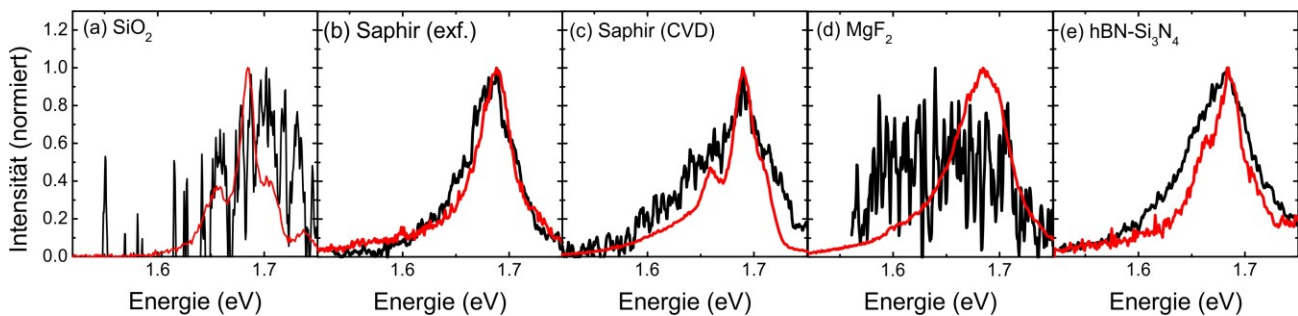


Abbildung 67 Vergleich der μPL -Spektren, die mittels Spektrometer aufgenommen wurden, mit den μPL -Spektren, die mit der Streak-Kamera aufgenommen wurden, bei 290 K. Gezeigt sind Graphen, die mit einer Anregungsdichte von $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ aufgenommen wurden von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

In Abbildung 68 und Abbildung 69 ist ein Vergleich der μPL -Transienten, die mittels Streak-Kamera aufgenommen wurden, und der μPL -Transienten, die mittels des zuvor verwendeten APDs aufgenommen wurden, gezeigt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (Abbildung 68) und bei tiefen Temperaturen

(Abbildung 69) aufgenommen. Die Transienten wurden mit vier verschiedenen Anregungsdichten vermessen, welche die Werte von 340 (schwarz, braun), 1000 (rot, gelb), 2900 (grün, pink) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (blau, türkis) besitzen. Gezeigt sind die μPL -Transienten von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄. Die Transienten der beiden Messungen wurden mit biexponentiellen Funktionen angepasst. In diesem Fall wurden für die Anpassung biexponentielle Funktionen gewählt, da das vermessene Zeitfenster der Messungen mit der Streak-Kamera zu kurz ist, um den darauf folgenden noch langsameren Abfall zu beobachten.

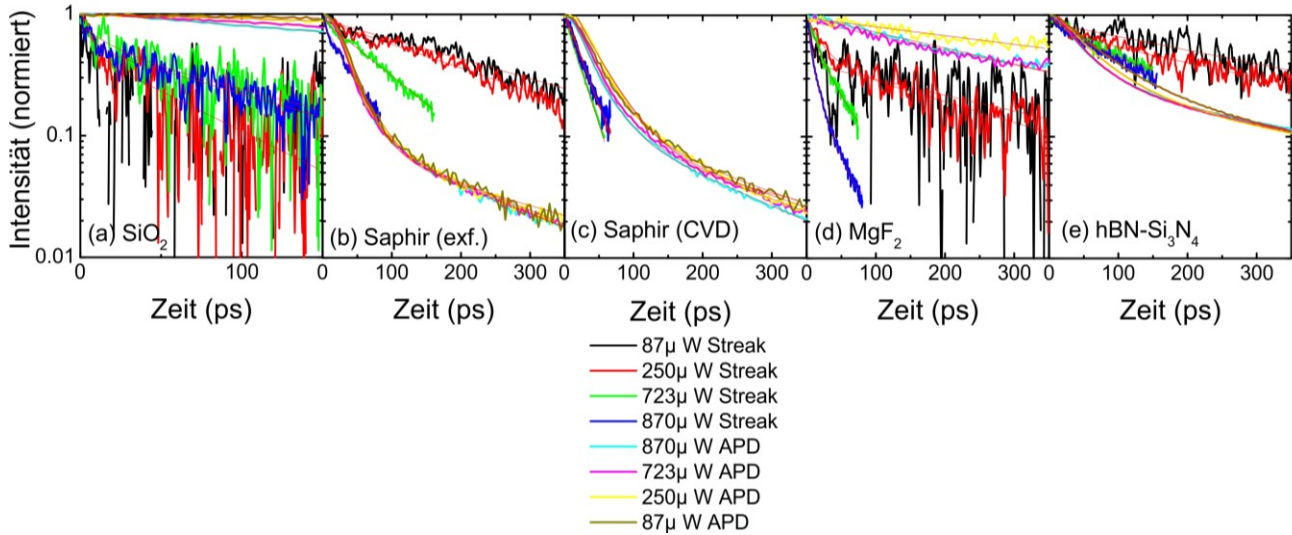


Abbildung 68 Vergleich der μPL -Transienten die mittels APD aufgenommen wurden mit den μPL -Transienten die mit der Streak-Kamera aufgenommen wurden bei 290 K. Gezeigt sind Graphen, die mit vier verschiedenen Anregungsdichten vermessen wurden. Die gewählten Anregungsdichten waren 340 (schwarz, braun), 1000 (rot, gelb), 2900 (grün, pink) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (blau, türkis). Die Transienten wurden mit biexponentiellen Funktionen angepasst, die als dünne rote Linien gezeigt sind. Gezeigt sind μPL -Transienten von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

Vergleicht man die Transienten sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10 K miteinander, sehen sie zunächst sehr unterschiedlich aus. Für nahezu alle Proben bei 290 K und bei 10 K ist es mit der Streak-Kamera möglich, direkt nach der Anregung einen sehr schnellen Abfall der PL-Intensität zu beobachten. Dieser anfängliche sehr schnelle Abfall liegt deutlich unter der zeitlichen Auflösung der APD und kann somit mit dessen Auflösung nicht beobachtet werden. Eine Ausnahme bilden hier die beiden Saphir-Proben bei Raumtemperatur. Für Saphir (exf.) wurde mit der Streak-Kamera kein anfänglicher sehr schneller Zerfall gemessen und für die Saphir (CVD) Probe wurde dieses schnelle Abklingen direkt nach der Anregung auch mit der APD gemessen. Nach diesem sehr schnellen Abfall direkt nach der Anregung, folgt ein langsamerer Abfall. Vergleicht man die Steigung der Fit-Funktionen für diesen langsameren Abfall von den Messungen mit der Streak-Kamera mit den Messungen mit der APD, fällt diese Steigung sehr ähnlich aus. Dies deutet darauf hin, dass es mit der APD zwar nicht möglich ist, das sehr schnelle Abklingen der Photolumineszenz nach der Anregung zu vermessen, er aber für die längere Abklingzeit ähnliche Werte liefern sollte. Ein Vorteil der Messung mittels ADP liegt allerdings darin, dass eine APD sensiver ist als eine Streak-Kamera. Besonders für schwache PL-Intensitäten kann somit mittels APD noch eine zuverlässige Abklingzeit der Photolumineszenz ermittelt werden, während bei der Detektion mittels Streak-Kamera das Signal bei sehr geringen Intensitäten häufig schon im Rauschen untergeht. Dies ist besonders auffällig bei der Messung bei

10 K von der WSe₂ Monolage auf SiO₂ Substrat. Für diese Messung konnte mit der Streak-Kamera zwar noch das schnelle Abfallen der Photolumineszenz direkt nach der Anregung detektiert werden. Der darauffolgende langsamere Abfall konnte allerdings nicht mehr beobachtet werden, da das Signal durch seine geringe Intensität nicht mehr vom Hintergrund zu trennen war.

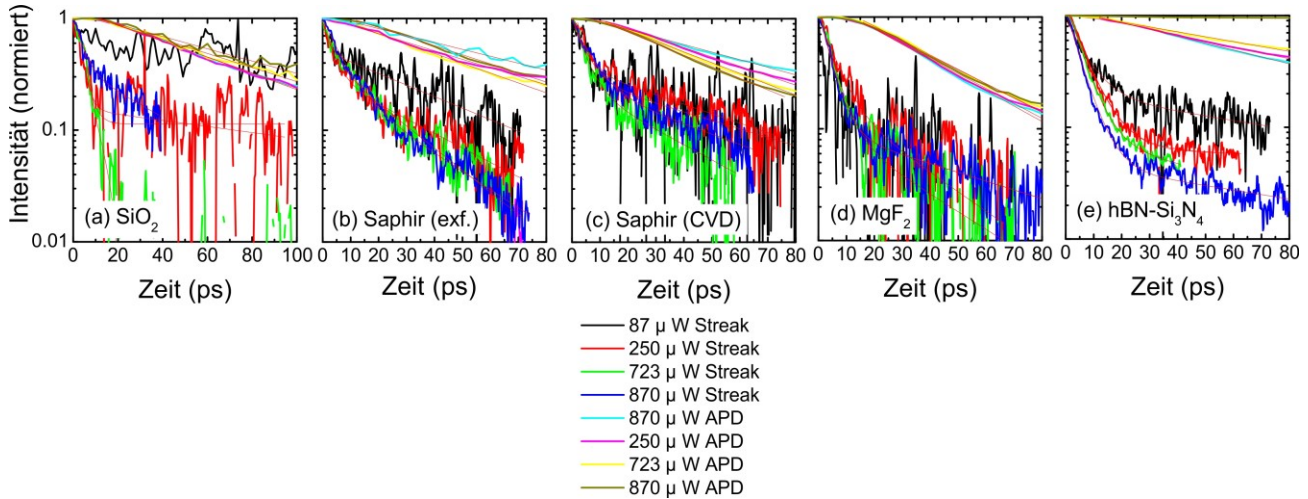


Abbildung 69 Vergleich der μ PL-Transienten die mittels APD aufgenommen wurden mit den μ PL-Transienten die mit der Streak-Kamera aufgenommen wurden bei 10 K. Gezeigt sind Graphen, die mit vier verschiedenen Anregungsdichten vermessen wurden. Die gewählten Anregungsdichten waren 340 (schwarz, braun), 1000 (rot, gelb), 2900 (grün, pink) und $3400 \frac{W}{cm^2}$ (blau, türkis). Die Transienten wurden mit biexponentiellen Funktionen angepasst, die als dünne rote Linien gezeigt sind. Gezeigt sind μ PL-Transienten von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄.

In Abbildung 70 ist ein Vergleich der aus den biexponentiellen Anpassungen gewonnenen Abklingzeiten der Messung mit der Streak-Kamera mit den ADP Messungen gezeigt. Die gemessenen Daten mit der Streak-Kamera als auch mit der APD wurden in dem wesentlich kleineren, durch die Streak-Kamera definierten Zeitfenster mit biexponentiellen Funktionen, angepasst. Diese Anpassung der Transienten wurde vorgenommen, um die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 zu ermitteln. Gezeigt sind die Abklingzeiten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die gewählten Anregungsdichten sind 340 (schwarz), 1000 (rot), 2900 (grün) und $3400 \frac{W}{cm^2}$ (blau). Gezeigt sind μ PL-Transienten von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄. Es wurden nicht für jede Probe die gleichen Zeitkonstanten bestimmt, so ist es für manche Proben möglich, dass für die Streak-Kamera Messungen eine kurze Zeit τ_1 angegeben ist, diese Zeit mit der APD aber nicht bestimmt werden konnte und somit nicht angegeben ist oder es ist eine lange Zeit τ_2 für die APD Messungen angegeben, das Zeitfenster der Streak-Kamera wurde jedoch so gewählt, dass diese längere Zeit nicht mehr bestimmt werden konnte.

Insgesamt passen die Zeiten, die mit der Streak-Kamera bestimmt wurden mit denen, die mit dem APD bestimmt wurden sehr gut zueinander. So sind für die WSe₂ Monolagen auf Saphir (exf.) und hBN-Si₃N₄ für τ_1 und τ_2 bei 290 K nahezu identisch und zeigen auch die gleichen Trends in Abhängigkeit der Anregungsdichte. Dasselbe gilt für die Abklingzeit τ_2 der beiden Proben. Auch für Saphir (CVD) passen die Zeiten τ_1 der 290 K Messungen und die Zeiten τ_2 der 10 K Messungen für Streak-Kamera und APD sehr gut zusammen. Im Falle von MgF₂ trifft dies auf Zeit τ_2 bei sowohl 290 K als auch bei Temperaturen von 10 K zu.

Lediglich die WSe₂ Monolage mit SiO₂ als Substrat, weicht von den beobachteten Mustern der anderen Proben ab. Zwar verhalten sich die Abklingzeiten τ_2 der 10 K Messung ähnlich, jedoch wurden mit der Streak-Kamera und der ADP für τ_2 bei 290 K völlig unterschiedliche Werte bestimmt. Eine mögliche Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten kann zum einen in der unterschiedlichen Sensitivität der Streak-Kamera im Vergleich zur ADP liegen, da die Streak-Kamera im unteren Messbereich eine größere Streubreite der Messwerte aufweist. Eine andere mögliche Erklärung liegt in der zuvor erwähnten Degradierung der Probe.

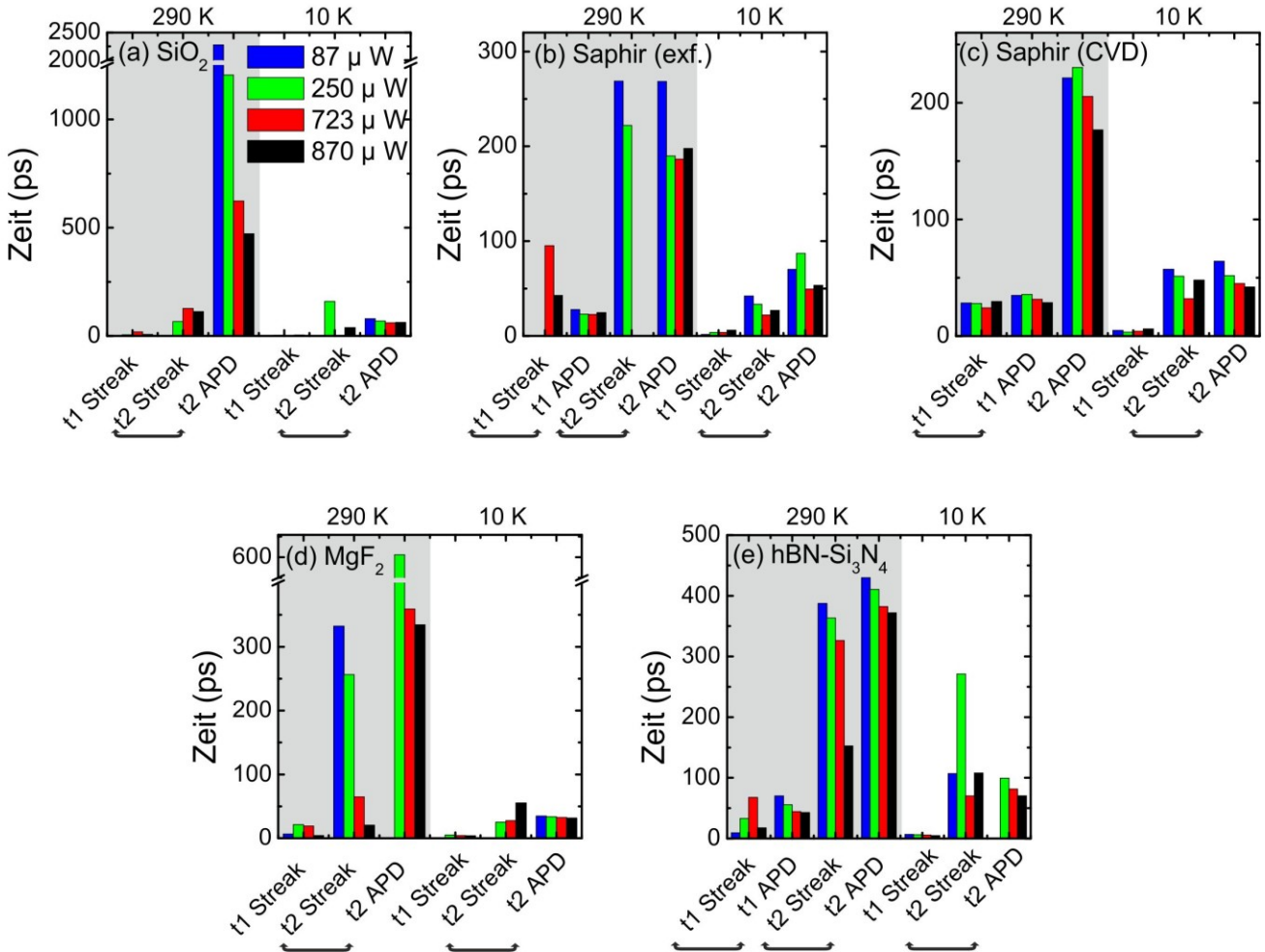


Abbildung 70 Vergleich der aus den biexponentiellen Anpassungen gewonnenen Abklingzeiten. τ_1 und τ_2 der mit der Streak-Kamera aufgenommenen Daten mit den Abklingzeiten die mittels ADP aufgenommen wurden für 290 K und 10 K. Gezeigt sind die Abklingzeiten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die gewählten Anregungsdichten betragen 340 (schwarz), 1000 (rot), 2900 (grün) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (blau). Gezeigt sind μPL -Transienten von WSe₂ Monolagen auf (a) SiO₂, (b) Saphir (exf.), (c) Saphir CVD, (d) MgF₂ und (e) hBN-Si₃N₄. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit, τ_2 der mittleren und τ_3 der längsten. Daten mit grauer Hintergrundscharrierung entsprechen Raumtemperaturmessungen. Klammern unter den Probenamen sollen vergleichbare Daten hervorheben.

Fazit

Die Trends für die Abklingzeiten für WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten bleiben also für Messungen mit der Streak-Kamera und dem APD sehr ähnlich. Jedoch sind die mit der Streak-Kamera vermessenen Transienten viel verrauschter. Allgemein sind Messungen bei sehr geringen

Anregungsleistungen und für unterschiedliche Proben, die verschiedenen Intensitäten der PL oder keine großen Monolagen-Flocken besitzen, mit der Streak-Kamera nur schwierig durchzuführen. Da die Streak-Kamera besonders für Messungen mit der höchsten zeitlichen Auflösung sehr viel Intensität verliert, ist dies ein großer Nachteil der Detektion mittels Streak-Kamera und limitiert die Möglichkeiten. Es ist nur sehr schwierig möglich, eine Studie durchzuführen, welche aus verschiedenen Monolagen-Proben besteht und mit einer relativ niedrigen Pumprate durchgeführt werden soll, um die Proben nicht zu beschädigen. Durch die mikroskopische Größe der Proben ist es darüber hinaus nicht möglich, über eine große Fläche auf den Proben zu mitteln, was für hoch-aufgelöste TRPL-Messungen üblich ist. Dem gegenüberzustellen ist die Tatsache, dass einzelne Detektionstechniken alleine keine valide Aussage über eine Eigenschaft (hier PL) einer Substanz geben. Die Gegenüberstellung der beiden Techniken stellt also einen Versuch dar, die gewonnenen Aussagen/Eigenschaften, wissenschaftlich präzise darstellen zu können.

Auch die Spektren der Streak-Kamera und des Spektrometers sehen sich sehr ähnlich. Es gehen jedoch, besonders für die Messungen bei 10 K, die spektralen Spezies bei der Messung mit der Streak-Kamera verloren. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass durch die sehr niedrige Intensität der PL der WSe₂ Monolagen mit einer sehr großen Spaltbreite des Eingangsspaltess gemessen werden musste. Dieses Vorgehen stellt die Basis für ein auswertbares 2D-Spektrum dar.

Trotz der schwierigen Detektion der PL mittels Streak-Kamera kann diese Technik auch große Vorteile bieten. Zum einen könnten spektral-aufgelöste und zeitaufgelöste Daten gleichzeitig vermessen werden, was die Fehleranfälligkeit in den zeitaufgelösten Daten minimieren würde und die Messungen können schneller durchgeführt werden. Außerdem können mit der Streak-Kamera bei kleinen Spaltbreiten am Eingang des Monochromators und am Eingang der Streak-Kamera zeitliche Auflösungen von 3 ps erreicht werden. Diese niedrige Detektionsgrenze liegt weit unterhalb der zeitlichen Auflösung der APD, welche mit 40 ps relativ hoch ist. So könnten auch sehr kurze Abklingzeiten bestimmt und für relativ kurze Abklingzeiten nicht nur Trends, sondern echte Werte angegeben werden.

Durch die Verwendung einer anderen CCD-Kamera hinter der Streak-Kamera oder einer Streak-Kamera mit höherer Auflösung, könnten diese Probleme behoben werden. Auch ein Umzug des μ PL-Aufbaus auf den gleichen Labortisch, auf dem die Streak-Kamera steht, würde die Detektion mittels Streak-Kamera weniger fehleranfällig machen und den Weg zur Streak-Kamera deutlich verkürzen, was zu weniger Intensitätsverlusten an Spiegeln führen würde. Auch ein Mikroskop-Objektiv mit einer größeren numerischen Apertur, welches die PL eines größeren Winkels auffängt, würde zu mehr Intensität auf der Streak-Kamera führen.

Des Weiteren hat sich bei den Messungen mit der Streak-Kamera gezeigt, welche etwa drei Monate nach den Spektrometer-Messungen durchgeführt wurden, dass es sinnvoll ist, immer relativ „frische“ Proben zu vermessen, da die Proben trotz Lagerung im Vakuum zu degradieren scheinen. Dies zeigt sich besonders deutlich für die WSe₂ Monolagen auf SiO₂-Substrat und MgF₂-Substrat.

3.6. Zusammenfassung der Untersuchungen an WSe₂ Monolagen

In diesem Kapitel wurden die Photolumineszenz und die zeitaufgelöste Photolumineszenz von WSe₂ Monolagen, welche auf unterschiedlichen Substraten aufgebracht waren, untersucht. Diese Untersuchungen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Temperaturen von 10 K durchgeführt.

Spektrale Komponenten, wie Exzitonen, Trionen, Biexzitonen und gebundene Zustände, welche zum Spektrum der Photolumineszenz beitragen, wurden identifiziert und für die verschiedenen Substrate verglichen. Bei Raumtemperatur konnte eine kleine Verschiebung der exzitonischen Modie in Abhängigkeit der Brechungsindices des Substrats festgestellt werden. Bei tiefen Temperaturen zeigten alle Monolagen auf den unterschiedlichen Substraten eine relativ ähnliche energetische Position der einzelnen Zustände. Interessanterweise zeigt CVD gewachsenes WSe₂ auf Saphir bei tiefen Temperaturen ein sehr ähnliches Emissionsverhalten wie die Monolagen, die durch Exfolieren hergestellt wurden. Dahingegen verhält sich CVD gewachsenes WSe₂ auf Saphir, im Gegensatz zu exfoliertem WSe₂ auf Saphir, bei Raumtemperatur in seinen Emissionseigenschaften deutlich anders. Die Emission von CVD gewachsenen WSe₂ Monolagen auf Saphir zeigt eine deutliche Rotverschiebung, welche Verspannungen, die durch die heißen Wachstumsbedingungen entstanden sind, zugeschrieben werden können. Die relativ hohen Werte für α für WSe₂ Monolagen auf SiO₂, Saphir (exf.) und Saphir (CVD) bei 10 K könnten die Dominanz von Exzitonen, Trionen und Biexzitonen gegenüber andern Zuständen widerspiegeln.

Des Weiteren wurde festgestellt, dass die μ PL-Spektren von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten sehr reproduzierbar sind. Eine Ausnahme dazu stellen Proben mit unebenem Substrat dar. Auch zu kleine Monolagenflocken können die Reproduzierbarkeit der μ PL beeinflussen. Einen weiteren Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der μ PL-Spektren scheint das Ausheizen der Probe nach der Herstellung zu haben. Proben, die nicht ausgeheizt wurden, haben in der Regel eine niedrigere PL-Intensität, was auf Kleberreste oder sonstige Verunreinigungen der Probe zurückzuführen werden kann, die durch ein Tempern reduziert werden können.

Alle μ PL-Spektren, bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurden, gleichen sich in ihren Spektren. Dies gilt nicht nur für die Spektren, sondern auch für die Linearitätsfaktoren, die Halbwertsbreiten und die Peakpositionen. Die Verwendung von hBN scheint zu sehr reproduzierbaren Ergebnissen zu führen, bei denen die Art des unter dem hBN liegenden Substrates keine allzu große Rolle zu spielen scheint.

Die gemessenen langsamen und schnellen Abklingzeiten τ_1 (50 ps) und τ_2 (200 ps) der PL von WSe₂ Monolagen auf den unterschiedlichen Substraten zeigen eine Abhängigkeit des Abklingens der Photolumineszenz mit der Pumpdichte. Bei steigender Anregungsdichte fällt die Photolumineszenz schneller ab. Dieses Verhalten konnte durch Exziton-Exziton Annihilation erklärt werden. Dahingegen bestimmt bei 10 K das starke Auftreten von exzitonischen Zuständen die Abklingzeiten der Photolumineszenz. Hier könnte für die schnelle Zerfallszeit ein Zusammenhang von dem Brechungsindex des Substrats mit der Abklingzeit hergestellt werden.

Außerdem wurde gezeigt, dass die μ PL-Transienten von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten sehr reproduzierbar sind. Es können nur kleine Variationen der Abklingzeiten innerhalb der einzelnen Substrate festgestellt werden. Für nahezu alle Proben kann ein Zusammenhang zwischen Anregungsleistung und Abklingzeit hergestellt werden. Mit steigender Anregungsleistung sinkt die Abklingzeit.

Des Weiteren ist auffällig, dass die Proben bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurde jeweils schneller abklingen als ihre Pendanten ohne hBN. Lediglich die MgF₂-Probe fällt aus diesem Muster. Dies kann jedoch auf die schlechte Signalqualität der MgF₂-Probe ohne hBN zurückgeführt werden. Die Verwendung von hBN scheint zu reproduzierbaren Ergebnissen zu führen, bei denen die Art des unter dem hBN liegenden Substrates, keine allzu große Rolle zu spielen scheint.

Abschließend wurde ein Ausblick darüber gegeben, dass es auch möglich ist, die Photolumineszenz von WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten mit der vorhandenen Streak-Kamera zu detektieren. Die Abklingzeiten der WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten zeigen für Messungen mit der Streak-Kamera und dem APD ähnliche Trends. Jedoch sind die mit der Streak-Kamera vermessenen Transienten viel verrauschter. Da die Streak-Kamera besonders für Messungen mit der höchsten zeitlichen Auflösung sehr viel Intensität verliert, ist dies ein großer Nachteil der Detektion mittels Streak-Kamera und limitiert die Möglichkeiten.

Auch die Spektren, die mit der Streak-Kamera aufgenommen wurden, sehen denen, die mit dem Spektrometer aufgenommen wurden, sehr ähnlich. Es gehen jedoch, besonders für die Messungen bei 10 K, die spektralen Zustände durch die schlechte spektrale Auflösung der Streak-Kamera, mit weit geöffnetem Spalt, verloren. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass durch die sehr niedrige Intensität der Photolumineszenz der WSe₂ Monolagen mit einer verhältnismäßig sehr großen Spaltbreite des Eingangsspaltes gemessen werden musste, um ein auswertbares 2D Bild zu erhalten.

Des Weiteren hat sich bei den Messungen mit der Streak-Kamera gezeigt, welche etwa drei Monate nach den Spektrometer-Messungen durchgeführt wurden, dass es sinnvoll ist, immer Proben zu vermessen, die relativ neu hergestellt wurden oder die Messungen zeitlich aneinander anzunähern. Die Proben scheinen trotz Lagerung im Vakuum zu degradieren.

Abschließend sei zusammengefasst, dass die Untersuchungen in dieser Arbeit den Einfluss der Substratwahl auf die optischen Eigenschaften von WSe₂ Monolagen verdeutlicht haben. Dabei wurden viele Ähnlichkeiten, aber auch einige Abweichungen entdeckt und diskutiert.

4. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Chalkogenide und eine Porphyrin-Verbindung mittels optischer Spektroskopie untersucht. Dabei wurden die Photoleitfähigkeit von verschiedenen neuen Chalkogen-Festkörpervverbindungen und einem Porphyrin mittels Photostromspektroskopie betrachtet. Zusätzlich wurden WSe₂ Monolagen, also Monolagen einer Chalkogen-Verbindung, auf unterschiedlichen Substraten mittels Mikro-Photolumineszenz untersucht.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit Photostromspektroskopie an verschiedenen Chalkogen-Verbindungen, namentlich verschiedenen Selenidostannaten in ionischen Flüssigkeiten, K₂Hg₂Se₃ und K₂Hg₂Te₃, und einem Porphyrin [H₆TPyP][BiCl₆]₂. Dazu wurde ein neu etablierter Photostrom-Messplatz vorgestellt und charakterisiert. Mit diesem Messplatz ist sowohl möglich, spektral aufgelöste Messungen durchzuführen, wie auch Zeitspuren aufzunehmen. Ströme von bis zu einigen 100 fA können mit dem neu etablierten Messplatz vermessen werden. Zusätzlich können durch die Änderung der Detektionstechnik mit dem Photostrom-Messplatz auch Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen werden.

Die Messung der verschiedenen Selenidostannaten in ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Dimension ergab, dass alle untersuchten Proben einen Photostrom in Abhängigkeit der angelegten Spannung und der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zeigen. Die spektral aufgelösten Messergebnisse, bei denen jeweils ein Kantenfilter benutzt wurde, der alle Energien unterhalb einer bestimmten Energie abschneidet, zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in [112] gezeigten Absorptionsmessungen. Die 1D Proben zeigen einen ausgeprägten Photostrom unterhalb ihrer Haupt-Absorptionskante, welcher einen Hinweis auf optisch aktive leitungsfähige Zustände unterhalb der Bandkante liefert. Diese Zustände sind in den 2D und 3D Proben nicht vorhanden. Alle Proben zeigen in ihren Strom-Spannungs-Kurven ein klares Schottky-Verhalten mit Grenzspannungen von unter 10 V.

K₂Hg₂Se₃ kombiniert die Eigenschaften eines Salzes mit denen eines Halbleiters. Die durch die Photostrom-Messungen bestimmte Bandkante des Materials, konnte durch Messungen der Absorption bestätigt werden. Es zeigt einen ausgeprägten Photostrom von etwa 3 nA bei 10 V angelegter Spannung und einen Dunkelstrom von etwa 0,1 nA bei 10 V angelegter Spannung. Die Photostrom- und Absorptionsmessungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit der mit DFT Methoden berechneten Bandlücke von 1,36 eV.

Durch das Ersetzen von Selen mit Tellur in K₂Hg₂Se₃ wurde die dritte untersuchte Probe gewonnen. Diese Probe wurde mit dem Ziel hergestellt, die elektrische Leitfähigkeit im Gegensatz zu K₂Hg₂Se₃ zu verbessern. K₂Hg₂Te₃ zeigt im Kontrast zu K₂Hg₂Se₃ einen sowohl höheren Dunkelstrom im Bereich von 100 nA wie auch einen höheren Photostrom im Bereich von 200 nA bei 10 V angelegter Spannung. Das Ziel einer höheren elektrischen Leitfähigkeit konnte also bestätigt werden. K₂Hg₂Te₃ zeigt wie auch K₂Hg₂Se₃ einen ausgeprägten Photostrom, jedoch ist die voraussichtliche Bandlücke von K₂Hg₂Te₃, die auch hier durch Absorptionsmessungen bestätigt wurde, im Gegensatz zu K₂Hg₂Se₃ rot verschoben.

Als letzte Probe wurde das Porphyrin [H₆TPyP][BiCl₆]₂ untersucht. Die Absorption sowie der Photostrom dieser Probe wurde mit denen des bereits bekannten Porphyrins [H₆TPyP]Cl₆ verglichen. Dabei zeigte sich, dass die optischen Eigenschaften von [H₆TPyP][BiCl₆]₂ hauptsächlich dem Porphyrinderivat zugeschrieben werden können. Die [BiCl₆]³⁻ Anionen sorgen lediglich für mehr Pfade der nichtstrahlenden Rekombination im Vergleich zu dem einfachen hydrochlorid Salz [H₆TPyP]Cl₆. [H₆TPyP][BiCl₆]₂ zeigt einen relativ hohen

Dunkelstrom von etwa 20 nA bei 15 V angelegter Spannung. Im Vergleich zu dem Dunkelstrom erwies sich der Photostrom als sehr klein. Er nahm bei 10 V angelegter Spannung und Beleuchtung mit dem kompletten Weißlichtspektrum lediglich Werte im Bereich von 600 fA an.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Photolumineszenz und die zeitaufgelöste Photolumineszenz von WSe₂ Monolagen, welche auf unterschiedliche Substrate aufgebracht waren, untersucht. WSe₂ gehört ebenfalls zu den Chalkogen-Verbindungen. Die Untersuchungen wurden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 10 K durchgeführt.

Die spektrale Komponenten von Exzitonen, Trionen, Biexzitonen und gebundene Zustände, welche zum Spektrum der Photolumineszenz beitragen, wurden identifiziert und ihre energetische Position und ihre Intensität in Abhängigkeit der Anregungsdichte für die verschiedenen Substrate verglichen. Bei Raumtemperatur konnte eine geringe Änderung der energetischen Position der Emission des Exzitons in Abhängigkeit des Brechungsindex des Substrats festgestellt werden. Bei tiefen Temperaturen zeigten die Monolagen auf den unterschiedlichen Substraten eine relativ ähnliche energetische Position der einzelnen Zustände. Interessanterweise zeigt CVD gewachsenes WSe₂ auf Saphir bei tiefen Temperaturen ein sehr ähnliches Emissionsverhalten wie exfoliertes WSe₂ auf Saphir bzw. sogar SiO₂. Bei Raumtemperatur hingegen verhält sich CVD gewachsenes WSe₂ auf Saphir in seinen Emissionseigenschaften deutlich anders als die exfolierten Proben. Die energetische Position der Emission zeigt eine deutliche Rotverschiebung, welche Verspannungen, die durch die heißen Wachstumsbedingungen entstanden sind, zugeschrieben werden können. Die Monolagen, bei denen ein niedriges Intensitätsverhältnis von Exzitonen zu Trionen und ein hoher Polarisationsgrad bei Raumtemperaturmessungen festgestellt wurde, zeigen einen biexzitonischen Zustand sowie die meisten unterschiedlichen Spezies bei tiefen Temperaturen.

Die Reproduzierbarkeit der Emission der Monolagen auf unterschiedlichen Substraten wird durch die Rauigkeit des Substrats sowie die Größe der Monolage beeinflusst. Für Proben mit unebenem Substrat ist die Reproduzierbarkeit der Photolumineszenz eingeschränkt. Gleiches gilt auch für zu kleine Monolagenflocken. Einen weiteren Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der μ PL-Spektren scheint das Ausheizen der Probe nach der Herstellung zu haben. Proben, die nicht ausgeheizt wurden, haben im Vergleich zu ausgeheizten Proben auf dem gleichen Substratmaterial, in der Regel eine niedrigere PL-Intensität, was auf Kleberreste oder sonstige Verunreinigungen der Probe zurückzuführen ist.

Die Verwendung von hBN als Puffermaterial zwischen Substrat und Monolage führt zu einem sehr ähnlichen Aussehen diverser μ PL-Spektren. Durch Verwendung von hBN scheint die Art des unter dem hBN liegenden Substrates keine allzu große Rolle mehr zu spielen.

Die Abklingzeiten der Photolumineszenz der Monolagen auf den unterschiedlichen Substraten zeigt eine Abhängigkeit von der Pumpdichte. Bei steigender Anregungsdichte fällt die Photolumineszenz schneller ab. Dieses Verhalten ist auf Exziton-Exziton Annihilation zurückzuführen. Bei 10 K hingegen bestimmt das Auftreten von exzitonischen Zuständen die Abklingzeiten der Photolumineszenz. Die Abklingzeiten von den WSe₂ Monolagen auf unterschiedlichen Substraten sind sehr reproduzierbar. Es können nur kleine Variationen festgestellt werden.

Die Proben bei denen hBN als Pufferschicht verwendet wurde, klingen jeweils schneller ab als ihr Pendant ohne hBN. Zudem ist die Abklingzeit τ_2 für alle Proben mit hBN bei Raumtemperatur nahezu identisch.

Abschließend wurde ein Ausblick darüber gegeben, dass es auch möglich ist, die Photolumineszenz von WSe_2 Monolagen mit einer vorhandenen Streak-Kamera zu detektieren. Die Abklingzeiten der WSe_2 Monolagen auf unterschiedlichen Substraten zeigen für Messungen mit der Streak-Kamera und der APD ein ähnliches Verhalten. Da die Zeitauflösung des APD schlechter als die der Streak-Kamera ist, konnten die sehr schnellen Abklingzeiten häufig nur mit der Streak-Kamera aufgenommen werden. Die mit der Streak-Kamera vermessenen Transienten sind häufig verrauschter, da die Streak-Kamera besonders für Messungen mit einer hohen zeitlichen Auflösung sehr viel Intensität verliert.

Die Spektren der Streak-Kamera und des TIPL-Spektrometers sehen sich sehr ähnlich. Durch die schlechtere spektrale Auflösung der Streak-Kamera, die der relativ großen Spaltöffnung geschuldet ist, geht jedoch, besonders für die Messungen bei 10 K die spektrale Auflösung der einzelnen Zustände verloren. Dies ist vor allem der Tatsache geschuldet, dass durch die sehr niedrige Intensität der Photolumineszenz der WSe_2 Monolagen mit einer sehr großen Spaltbreite des Eingangsspaltess gemessen werden musste, um ein auswertbares 2D TRPL-Bild zu erhalten.

Des Weiteren hat sich bei den Messungen mit der Streak-Kamera gezeigt, welche etwa drei Monate nach den Spektrometer-Messungen durchgeführt wurden, dass es sinnvoll ist, Proben zu vermessen, die relativ neu hergestellt wurden. Die Proben scheinen trotz Lagerung im Vakuum zu degradieren.

5. Appendix

5.1 Reproduzierbarkeit der Spektren bei Raumtemperatur

In diesem Kapitel soll für einzelne Proben die Reproduzierbarkeit der μ PL Spektren bei Raumtemperatur untersucht werden. Dabei wurden zum einen verschiedene Stellen auf eine Monolagenflocke untersucht und zum anderen unterschiedliche Monolagenflocken auf einem Substrat. Des Weiteren werden WSe_2 Monolagen auf verschiedenen Substraten des gleichen Typs verglichen.

SiO_2

In Abbildung 71 sind die μ PL-Spektren und die dazugehörige Darstellung der Fit Parameter von WSe_2 Monolagen auf verschiedenen SiO_2 Substraten gezeigt. Dabei bezeichnen die Proben, die mit SiO_2 (USA) gekennzeichnet sind, verschiedene Stellen auf derselben Monolage der zuvor vorgestellten SiO_2 Probe. SiO_2 (Dylan) bezeichnet eine in Marburg exfolierte WSe_2 Monolage, die im Gegensatz zu der in den USA hergestellten Probe nicht ausgeheizt wurde. Die Probe, die mit hBN- SiO_2 (Dylan) gekennzeichnet ist, wurde ebenfalls in Marburg hergestellt, besitzt aber im Gegensatz zu SiO_2 (Dylan) eine mehrschichtige Lage hBN als Pufferschicht zwischen der WSe_2 Monolage und der SiO_2 Substrat. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt.

Abbildung 71 (a) zeigt die zeitintegrierten μ PL-Spektren der vier untersuchten WSe_2 Monolagen auf SiO_2 Substrat für verschiedenen Anregedichten. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Wie zuvor beschrieben wurden auch hier die einzelnen Spektren mit zwei Gauß-Kurven angepasst, um die zum Spektrum beitragenden Spezies besser identifizieren zu können. Insgesamt sehen sich die μ PL-Spektren der vier untersuchten Proben sehr ähnlich. Bei allen vier Proben lässt sich deutlich das Exziton erkennen mit einer Schulter, die dem Trion entspricht, zu kleineren Energien hin. Lediglich für SiO_2 (Dylan) ist für die kleineren Leistungen nur noch ein Zustand zu erkennen, da das μ PL-Signal bei kleinen Leistungen sehr schwach und dadurch verrauscht wird. Die μ PL-Spektren der beiden Messungen auf derselben WSe_2 Monolage, also SiO_2 (USA) #1 und #2, sehen sich sehr ähnlich. Es ist jedoch auffällig, dass die Intensität von SiO_2 (USA) #2 etwas langsamer mit steigender Leistung zu wachsen scheint. Vergleicht man die beiden SiO_2 (USA) Messungen mit der Messung an SiO_2 (Dylan), ist auffällig, dass SiO_2 (Dylan) eine viel kleinere Emissionsintensität besitzt, als die in den USA hergestellten Proben. Dies könnte zum einen daran liegen, dass die in Marburg hergestellte Probe nicht ausgeheizt wurde. Ein anderer Grund für die kleinere Emissionsintensität könnte in der sehr kleinen WSe_2 Monolagenflocke auf der in Marburg hergestellten Probe liegen. hBN- SiO_2 (Dylan) besitzt im Vergleich zu der in den USA hergestellten Proben ebenfalls eine etwas niedrigere PL-Intensität, im Vergleich zu SiO_2 (Dylan) ist die Intensität jedoch deutlich gestiegen. Dies deutet darauf hin, dass die geringere Intensität der in Marburg hergestellten Proben mit dem fehlenden Ausheizen in Zusammenhang steht, für SiO_2 (Dylan) jedoch auch die Flockengröße eine Rolle spielt.

In Abbildung 71 (b) ist die Peak-Intensität der beiden in (a) gezeigten Gaußkurven doppellogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Dabei kennzeichnen schwarze Symbole den exzitonischen Zustand und rote Symbole das Trion. Erneut wurden die Punkte mit einem Potenzgesetz $I_{\text{PL}} \sim P_{\text{L}}^{\alpha}$ [167] angepasst. Dabei bezeichnet I_{PL} die Peakintensität und P_{L} die Anregedichte. α ist ein linearer Faktor auch Linearitätsfaktor

genannt. Vergleicht man die α -Werte für die vier verschiedenen Proben miteinander, zeigt sich, dass das Exziton einen α -Wert zwischen 0.3 und 0.6 besitzt und das Trion einen α -Wert zwischen 0.4 und 0.5. Die α -Werte für die verschiedenen Proben stimmen gut überein. Erneut ist zu erkennen, dass die Peakintensität von SiO_2 (USA) #1 besonders für das Exziton schneller mit steigender Pumpdichte anwächst als für SiO_2 (USA) #2.

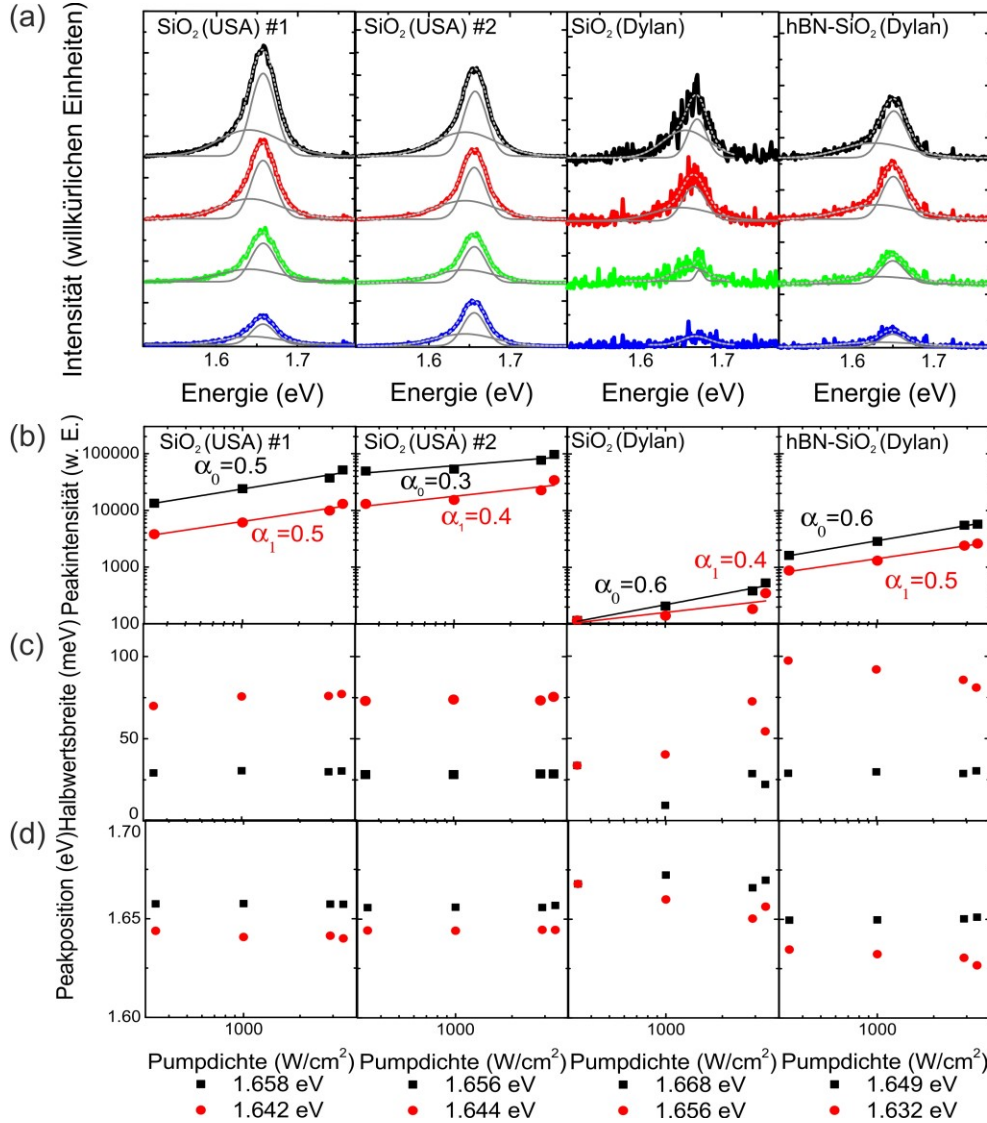


Abbildung 71 Zeitintegrierte μPL -Spektren und Fit-Parameter von WSe_2 Monolagen auf verschiedenen SiO_2 Substraten bei 290 K. (a) Zeitintegrierte μPL Spektren von verschiedenen WS_2 Monolagen auf SiO_2 Substrat. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. SiO_2 (USA) #1 und #2 bezeichnen zwei unterschiedliche Stellen auf der zuvor vorgestellten SiO_2 Probe. SiO_2 (Dylan) stellt eine in Marburg hergestellte Probe dar und hBN- SiO_2 (Dylan) wurde ebenfalls in Marburg hergestellt, besitzt jedoch zwischen der Monolage und dem Substrat eine mehrlagige hBN-Schicht als Pufferlage. (b) μPL -Intensität aufgetragen gegen die Anregedichte für die verschiedenen SiO_2 Proben. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Daten wurden mit einem Potenzgesetz gefittet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. Schwarze Symbole können dem exzitonischen Zustand und rote Symbole dem trionischen Zustand zugeordnet werden. (c) Halbwertsbreite als Funktion der Anregedichte. Besonders für die kleinste Anregungsleistung waren die zugrundeliegenden Daten in manchen Fällen sehr verrauscht und das Signal sehr schwach. Dies führt dazu, dass manche der Fit-Parameter eine relativ hohe Unsicherheit besitzen. (d) Peakposition als Funktion der Anregedichte. Die Datenpunkte sind halblogarithmisch aufgetragen. Die energetischen Positionen der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, sind in der Legende dargestellt.

Abbildung 71 (c) zeigt die Halbwertsbreite, der in (a) gezeigten Gaußkurven, halblogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Die Halbwertsbreiten von SiO₂ (USA) #1 und #2 und hBN-SiO₂ (Dylan) stimmen sehr gut überein und liegen für das Exziton bei etwa 25 meV und für das Trion bei etwa 75 meV. Die Halbwertsbreite des Exzitons und besonders des Trions für SiO₂ (Dylan) weicht deutlich von den anderen Halbwertsbreiten ab. Dies ist besonders deutlich für kleine Anregeleistungen. Die Abweichung der Halbwertsbreite für kleine Pumpdichten kommt daher, dass für Pumpdichten von 1000 und 340 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ das Signal sehr verrauscht ist und es somit nicht mehr möglich ist, zwei Gauß-Kurven an das Signal anzupassen.

Die Peakposition ist in Abbildung 71 (d) halblogarithmisch gegen die Pumpdichte für die beiden in (a) gezeigten Gauß-Anpassungen gezeigt. Erneut ist die Peakposition des Exzitons (1.657 eV) und des Trions (1.643 eV) von SiO₂ (USA) #1 und #2 sehr ähnlich. Die Peakposition des Exzitons und Trions von SiO₂ (Dylan) weicht erneut deutlich von der Peakposition der in den USA hergestellten Proben ab. Der Grund für diese Abweichung besonders bei kleinen Leistungen ist erneut in dem sehr schwachen und dadurch sehr verrauschten μPL Signal dieser Probe zu suchen. Die Verwendung von hBN als Pufferschicht scheint die Peakposition von Exziton und Trion zu kleineren Energien hin zu verschieben.

Saphir (exf.)

In Abbildung 72 sind die μPL -Spektren und die dazugehörige Fit Parameter von zwei verschiedenen Positionen auf derselben exfolierten WSe₂ Monolagen auf Saphir-Substraten gezeigt. Dabei bezeichnet Saphir (exf.) #1 und #2 verschiedene Stellen auf derselben Monolage. Saphir (exf.) #1 entspricht den zuvor vorgestellten Ergebnissen für exfolierte WSe₂ Monolagen auf Saphir. Die energetischen Positionen der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurden, sind in der Legende dargestellt.

Abbildung 72 (a) zeigt die zeitintegrierten μPL -Spektren der zwei verschiedenen Positionen auf der untersuchten WSe₂ Monolage auf Saphir für verschiedenen Anregedichten. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Wie zuvor beschrieben wurden auch hier die einzelnen Spektren mit zwei Gauß-Kurven angepasst, um die zum Spektrum beitragenden Spezies besser identifizieren zu können. Insgesamt sehen sich die μPL -Spektren für die beiden Positionen sehr ähnlich. Es ist jedoch auffällig, dass die Position des Exzitons für die beiden Substrate sehr ähnlich ist, während das Trion bei Saphir (exf.) #2 eine deutlich andere Position aufweist. Es liegt bei niedrigeren Energien. Dies könnte zum einen daran liegen, dass sehr am Rand der Monolage gemessen wurde und sie dort etwas andere Eigenschaften aufweist. Ein anderer Grund für die unterschiedliche Position des Trions könnte sein, dass Saphir als Substrat nicht atomar flach ist und an der vermessenen Stelle von Saphir (exf.) #2 eine Unebenheit oder höhere Rauigkeit herrscht.

In Abbildung 72 (b) ist die Peak-Intensität der beiden in (a) gezeigten Gaußkurven doppellogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Erneut wurden die Punkte mit einem Potenzgesetz [167] angepasst. α ist der Linearitätsfaktor. Dabei kennzeichnen schwarze Symbole den exzitonischen Zustand und rote Symbole das Trion. Die Werte für α für das Exziton ($\alpha = 0.5$) und Trion ($\alpha = 0.6$) von Saphir (exf.) #1 entsprechen denen in Kapitel 3.5.1.4. beschrieben und passen sehr gut zu den zuvor beschriebenen anderen vermessenen Substraten. Die α -Werte von Saphir (exf.) #2 weichen sowohl für das Exziton ($\alpha = 0.8$) als auch für das Trion ($\alpha = 0.8$) deutlich von den Werten für Saphir (exf.) #1 ab.

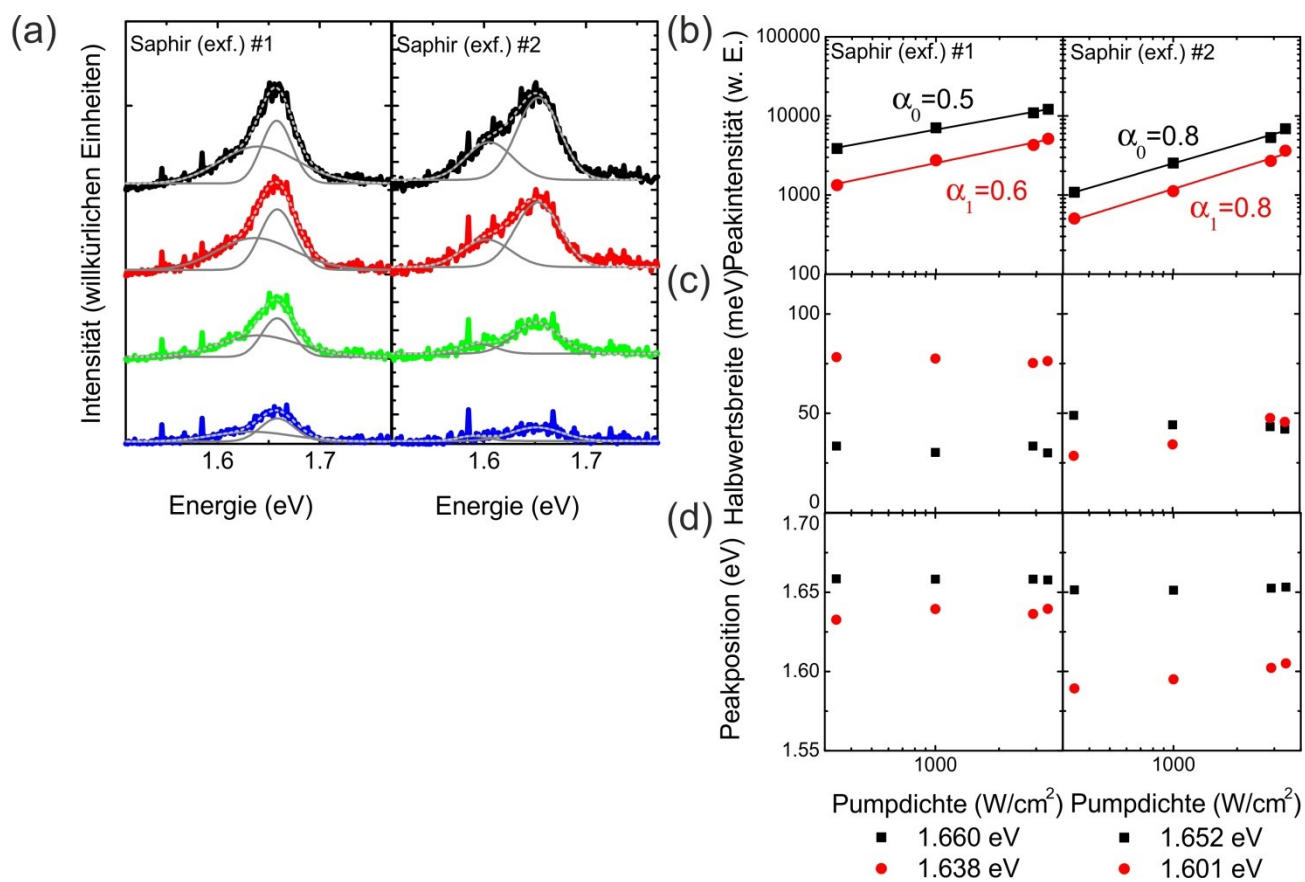


Abbildung 72 Zeitintegrierte μ PL-Spektren und Fit-Parameter von zwei verschiedenen Stellen auf derselben exfolierten WSe_2 Monolagen auf Saphir Substraten bei 290 K. (a) Zeitintegrierte μ PL Spektren von zwei verschiedenen Stellen auf derselben exfolierten WSe_2 Monolagen auf Saphir Substraten. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. Saphir (exf.) #1 und #2 bezeichnen dabei zwei unterschiedliche Stellen auf der zuvor vorgestellten Saphir (exf.) Probe. (b) μ PL-Intensität aufgetragen gegen die Anregedichte für die verschiedenen Stellen der Saphir Probe. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Daten wurden mit einem Potenzgesetz gefittet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. Schwarze Symbole können dem exzitonischen Zustand und rote Symbole dem trionischen Zustand zugeordnet werden. (c) Halbwertsbreite als Funktion der Anregedichte. Besonders für die kleinste Anregungsleistung waren die zugrundeliegenden Daten in manchen Fällen sehr verrauscht und das Signal sehr schwach. Dies führt dazu, dass manche der Fit-Parameter eine relativ hohe Unsicherheit besitzen. (d) Peakposition als Funktion der Anregedichte. Die Datenpunkte sind halblogarithmisch aufgetragen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt.

Abbildung 72 (c) zeigt die Halbwertsbreite für Exziton und Trion der beiden vermessenen Stellen der WSe_2 Monolage auf Saphir und Abbildung 72 (d) zeigt die Peakposition. Dabei ist sowohl die Halbwertsbreite als auch die Peakposition halblogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Erneut entsprechen die Werte der Halbwertsbreite und Peakposition den in Kapitel 3.5.1.4 vorgestellten Werten und passen gut zu den anderen untersuchten Substraten. Das Exziton von Saphir (exf.) #2 weicht sowohl in der Halbwertsbreite wie auch in der Peakposition nur leicht von Saphir (exf.) #1 ab. Das Trion hingegen zeigt eine starke Abweichung. Es hat eine kleinere Halbwertsbreite (etwa 25 meV) und liegt bei niedrigeren Energien (1.601 eV).

Das Verhalten von Saphir (exf.) #2 für α , Halbwertsbreite und Peakposition ähnelt dem Verhalten von der zuvor vorgestellten Saphir (CVD) Probe. Die Werte für α betragen in beiden Fällen für sowohl Exziton wie

auch Trion 0.8. Zudem ist in beiden Fällen die Halbwertsbreite für Exziton und Trion sehr ähnlich und beträgt etwa 25 meV. Lediglich die Peakposition für Saphir (exf.) #2 liegt energetisch höher als für Saphir (CVD). Jedoch ist der energetische Abstand zwischen Exziton und Trion für die beiden Proben vergleichbar.

Saphir (CVD)

In Abbildung 73 sind die μ PL-Spektren und die dazugehörige Fit Parameter von zwei verschiedenen CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf Saphir Substraten gezeigt. Dabei bezeichnet Saphir (CVD) #1 und #2 verschiedene Monolage auf demselben Substrat. Saphir (CVD) #1 entspricht den zuvor vorgestellten Ergebnissen für CVD gewachsene WSe_2 Monolagen auf Saphir. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt.

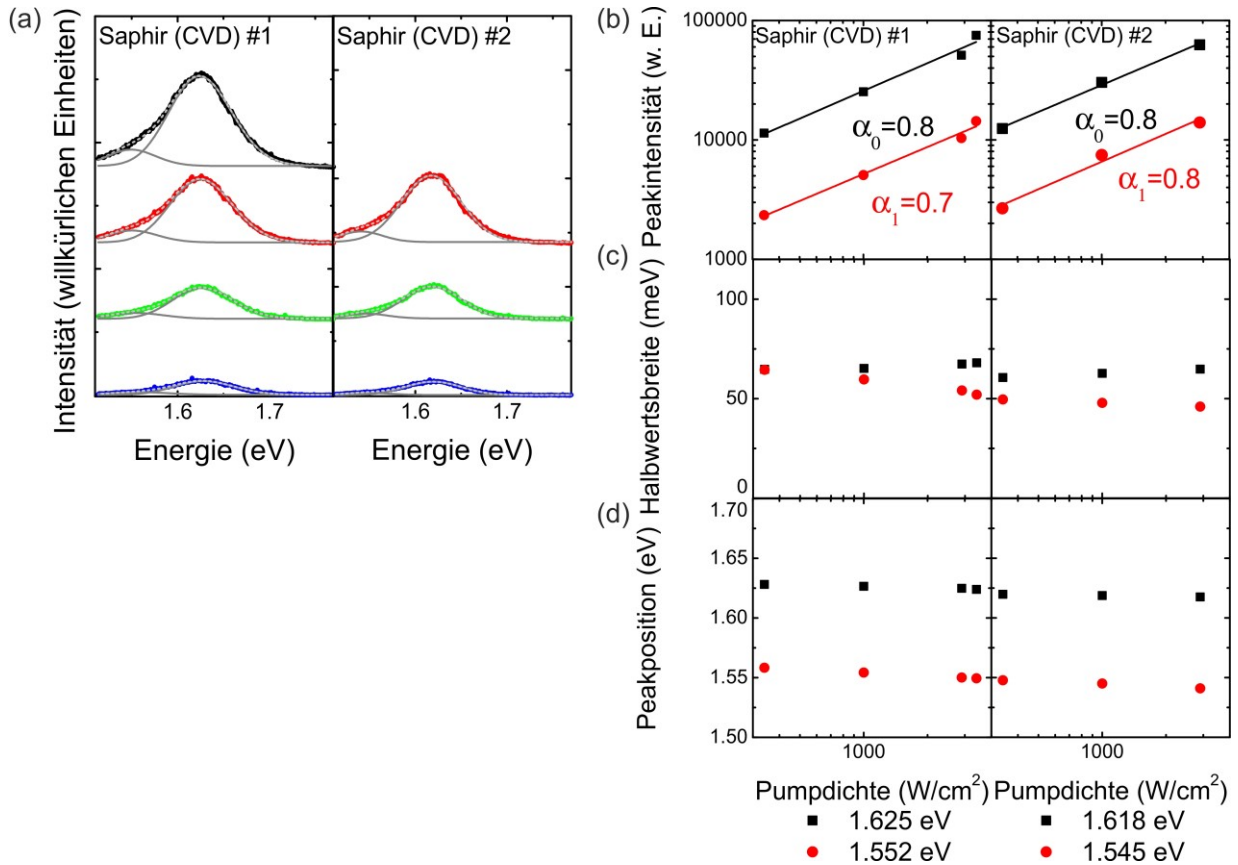


Abbildung 73 Zeitintegrierte μ PL-Spektren und Fit-Parameter von zwei CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf demselben Saphir Substraten bei 290 K. (a) Zeitintegrierte μ PL Spektren von CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf Saphir Substraten. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. Saphir (CVD) #1 und #2 bezeichnen dabei zwei unterschiedliche WSe_2 Monolagen auf demselben Saphir Substrat. Saphir (CVD) #1 entspricht den in vorherigen Kapiteln vorgestellten Ergebnissen für Saphir (CVD). (b) μ PL-Intensität aufgetragen gegen die Anregedichte. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Daten wurden mit einem Potenzgesetz gefittet, um eine bessere Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten. Schwarze Symbole können dem exzitonischen Zustand und rote Symbole dem trionischen Zustand zugeordnet werden. (c) Halbwertsbreite als Funktion der Anregedichte. (d) Peakposition als Funktion der Anregedichte. Die Datenpunkte sind halblogarithmisch aufgetragen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt.

Abbildung 73 (a) zeigt die zeitintegrierten μ PL-Spektren der zwei verschiedenen WSe_2 Monolagen auf Saphir für verschiedenen Anregedichten. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Auch hier erfolgte, wie zuvor beschrieben eine Anpassung der Spektren mittels zwei Gauß-Kurven. In Abbildung 72 (b) ist die Peak-Intensität der beiden in (a) gezeigten Gaußkurven doppellogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Abbildung 72 (c) zeigt die Halbwertsbreite für Exziton und Trion der beiden vermessenen Monolagen auf Saphir und Abbildung 72 (d) zeigt die Peakposition. Sowohl die Halbwertsbreite als auch die Peakposition sind halblogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Dabei kennzeichnen schwarze Symbole den exzitonischen Zustand und rote Symbole das Trion.

Die Spektren sehen für die beiden vermessenen Monolagen sehr ähnlich aus. Auch die Werte für α , die Halbwertsbreite und die Peakposition sind für die beiden untersuchten Monolagen nahezu identisch.

Abbildung 74 zeigt die μ PL-Spektren und das dazugehörige Verhalten der einzelnen Spezies für drei verschiedene CVD gewachsene WSe_2 Bilagen auf einem Saphir-Substrat. Die Bezeichnung der Probe, Saphir (CVD) large area, weist darauf hin, dass während des Wachstums versucht wurde, die Wachstumsbedingungen so zu halten, dass möglichst großflächige Monolagen entstehen. Saphir (CVD) large area #1, #2 und #3 bezeichnet hier drei verschiedene Bilagen auf demselben Saphir-Substrat.

Die energetische Position der Spezies für Abbildung 74 (b), (c) und (d) ist in der Legende dargestellt. Sie wurde durch die Mittelung der energetischen Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen.

In Abbildung 74 (a) sind die μ PL-Spektren für drei verschiedene WSe_2 Bilagen auf Saphir-Substrat dargestellt. Die Proben wurden mit vier verschiedenen Anregedichten vermessen, welche 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz) entsprechen. Die gezeigten Spektren wurden mit zwei Gauß-Kurven angepasst, um eine genauere Aussage über ihr Verhalten treffen zu können. Die energetische Position der beiden gaußangepassten Peaks unterscheidet sich stark von den zuvor gezeigten Spektren, was die Vermutung nahelegt, dass Bilagen vermessen wurden. Auch weisen die dargestellten Spektren eine starke Ähnlichkeit mit der in Kapitel 3.5.1.1. gezeigten Emission einer Bilage auf. Vergleicht man die Spektren der drei gezeigten Bilagen miteinander, fällt zunächst auf, dass Sie sich bezüglich ihrer Peakposition sehr ähnlich sehen. Jedoch scheint das Intensitätsverhältnis zwischen der Spezies bei niedrigeren Energien und der bei höheren Energien zu variieren. Zudem ist die gesamte Intensität von Saphir (CVD) #2 geringer, als die Intensität der anderen beiden Bilagen.

Abbildung 74 (b) zeigt die Peakintensität der beiden Spezies doppellogarithmisch gegen die Anregedichte aufgetragen für die drei vermessenen Bilagen. Um einen linearen Faktor α , auch Linearitätsfaktor genannt, der den Zusammenhang zwischen Anregedichte und PL-Intensität beschreibt, bestimmen zu können, wurden die Daten mit einem Potenzgesetz gefittet. Insgesamt zeigen die Messungen an den Bilagen einen höheren Linearitätsfaktor α , als die Messungen an Monolagen. Für Bilagen liegt α zwischen 0.8 und 1.2. Wie zuvor beschrieben entspricht ein α -Wert zwischen 0.4 und 0.6 einem gebundenen Exziton, ein α -Wert von 1 bezeichnet ein freies Exziton und für α zwischen 1 und 1.5 spricht man von einem Biexziton. In dem hier vorliegenden Fall kann der Linearitätsfaktor von ungefähr 1 einem indirekten Exziton zugeordnet werden. Für WSe_2 ändert sich wie zuvor beschriebene beim Übergang von einer Bilage zu einer Monolage die

Bandlücke. Für eine Bilage besitzt WSe_2 eine indirekte Bandlücke, während die Bandlücke für eine Monolage direkt ist. Saphir (CVD) #2 zeigt auch hier ein etwas abweichendes Verhalten mit höheren Werten für α zu den anderen beiden Bilagen.

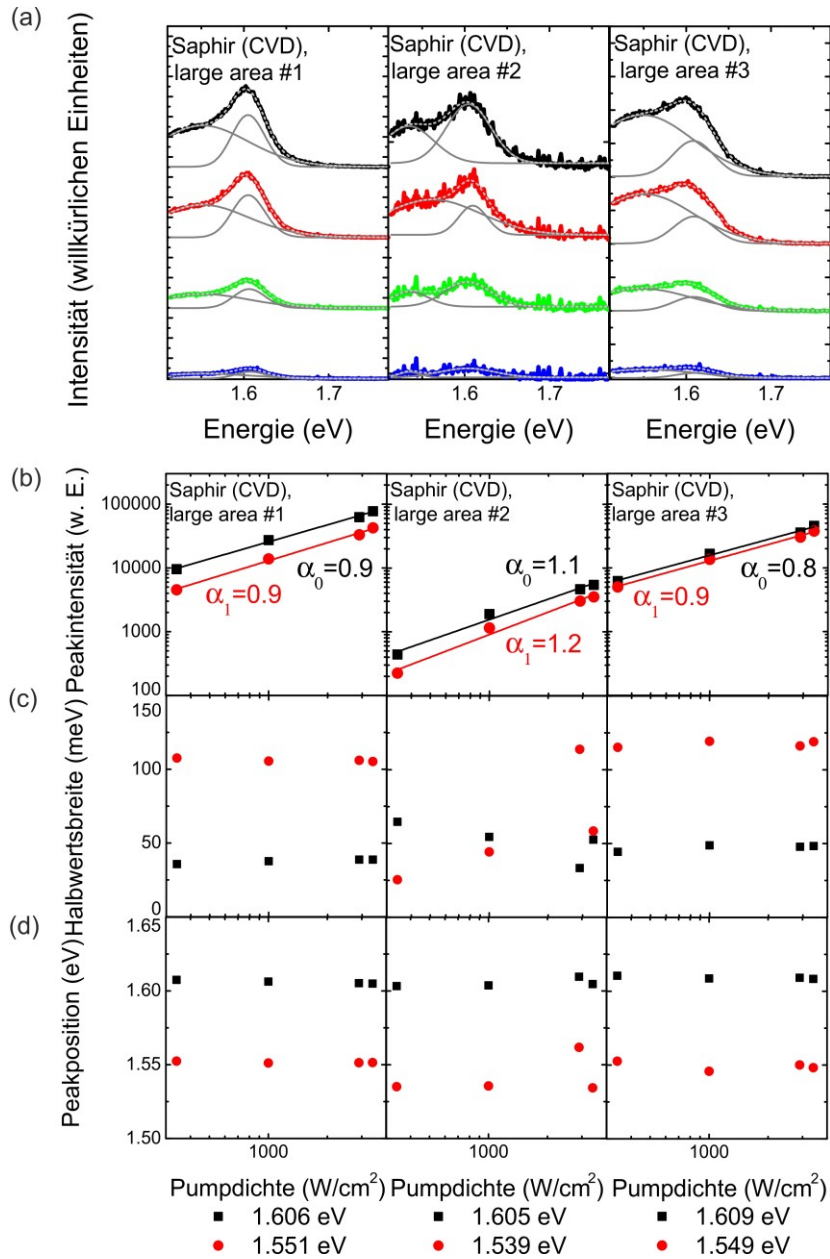


Abbildung 74 Zeitintegrierte μPL -Spektren und Fit-Parameter einer Bilage von drei CVD gewachsenen WSe_2 Bilagen auf demselben Saphir Substraten bei 290 K. Die Datenpunkte sind halblogarithmisch aufgetragen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. (a) Zeitintegrierte μPL Spektren von CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf Saphir Substrat. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. Saphir (CVD) large area #1, #2 und #3 bezeichnen dabei drei unterschiedliche WSe_2 Bilagen auf demselben Saphir-Substrat. Bei den hier vorgestellten Bilagen wurde während des CVD-Wachstums versucht, möglichst großflächige Bilagen zu erzeugen. (b) μPL -Intensität aufgetragen gegen die Anregedichte. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Daten wurden mit einem Potenzgesetz gefittet. (c) Halbwertsbreite als Funktion der Anregedichte. (d) Peakposition als Funktion der Anregedichte.

In Abbildung 74 (c) ist die Halbwertsbreite halblogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Im Gegensatz zu den CVD gewachsenen WSe₂ Monolagen unterscheiden sich für Bilagen die Halbwertsbreiten zwischen dem energetisch höherliegenden und dem niedriger liegenden Zustand stärker. Das Exziton zeigt für eine Bilage eine Halbwertsbreite von etwa 40 meV, der Peak bei einer niedrigeren Energie eine Halbwertsbreite von etwa 110 meV. Die Halbwertsbreite von Saphir (CVD) large area #2 weicht erneut von der Halbwertsbreite der anderen beiden Bilagen ab. Dies könnte zum einen an dem deutlich verrauschteren Signal von Saphir (CVD) large area #2 liegen. Eine andere mögliche Erklärung wäre, dass im Falle von Saphir (CVD) large area #2 die Messungen nicht an einer reinen Bilage, sondern einer Mischung aus Bi- und Trilage durchgeführt wurde, was ein verändertes Verhalten der beiden Spezies zueinander erklären könnte [225].

Die Peakposition ist in Abbildung 74 (d) halblogarithmisch gegen die Pumpdichte gezeigt. Die Peakpositionen der drei vermessenen Bilagen sehen sich sehr ähnlich. In Bezug auf die zuvor gezeigten Peakpositionen von CVD gewachsenen WSe₂ Monolagen sind sie zu kleineren Energien hin verschoben.

MgF₂

In Abbildung 75 sind die μ PL-Spektren und die Fit Parameter von WSe₂ Monolagen zum einen direkt auf einem MgF₂ Substrat und zum anderen auf einem MgF₂ Substrat mit einer hBN Pufferschicht zwischen Monolage und Substrat gezeigt. Die Messung an der WSe₂ Monolage direkt auf dem MgF₂ Substrat entspricht der zuvor vorgestellten Messung. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. Dabei ist der exzitonische Zustand durch schwarze Symbole und das Trion durch rote Symbole gekennzeichnet.

In Abbildung 75 (a) ist das μ PL Spektrum einer WSe₂ Monolage direkt auf MgF₂ und einer WSe₂ Monolage auf MgF₂ unter Verwendung einer hBN Pufferschicht zwischen Substrat und Monolage gezeigt. An den beiden Proben wurden jeweils Messungen bei vier verschiedenen Leistungen durchgeführt. Die gewählten Leistungen waren: 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Die Spektren der beiden Proben unterschieden sich deutlich voneinander. Wie zuvor erwähnt scheint für MgF₂ die Oberflächenqualität des Substrates oder die Qualität der vermessenen MgF₂ Flocke schlechter zu sein als bei den anderen Substraten. Die Verwendung von hBN verringert den Einfluss des Substrates zum einen dadurch, dass es einen atomar flachen Untergrund bildet. Zum anderen schirmt es Einflüsse des Substrats, wie zum Beispiel die dielektrische Umgebung oder elektronische Dotierung ab. Der Einfluss des hBN lässt sich deutlich in Abbildung 75 (a) erkennen. Verwendet man hBN als Pufferschicht zwischen dem MgF₂ Substrat und der Monolage, ähnelt die μ PL Emission deutlich der Emission von den Monolagen auf den anderen Substraten.

Abbildung 75 (b) zeigt die Peakintensität doppellogarithmisch gegen die Anregedichte aufgetragen. Um einen linearen Faktor α , der den Zusammenhang zwischen Anregedichte und PL-Intensität beschreibt, bestimmen zu können, wurden die Daten mit einem Potenzgesetz gefittet. Wie schon aus den Spektren der beiden Proben entnommen werden konnte, ähnelt sich auch der Wert für α der beiden Proben nicht. Für MgF₂ konnte wie zuvor diskutiert für den energetisch höher liegenden Zustand kein α -Wert bestimmt werden, da das Emissionsverhalten dieses Zustandes von einem weiteren Effekt überdeckt wird. Die Werte für α von Exziton ($\alpha=0.5$) und Trion ($\alpha=0.5$) der Probe mit hBN als Pufferschicht ähnelt den α -Werten der Monolagen auf den anderen Substraten.

Sowohl auf die Peakposition, die in Abbildung 75 (d) gegen die Pumpdichte aufgetragen ist, als auch auf die Halbwertsbreite, Abbildung 75 (c), scheint die Verwendung von hBN keine großen Einfluss zu haben. Lediglich die energetische Position des Trions liegt für die Probe mit hBN etwas höher als für die Probe ohne hBN.

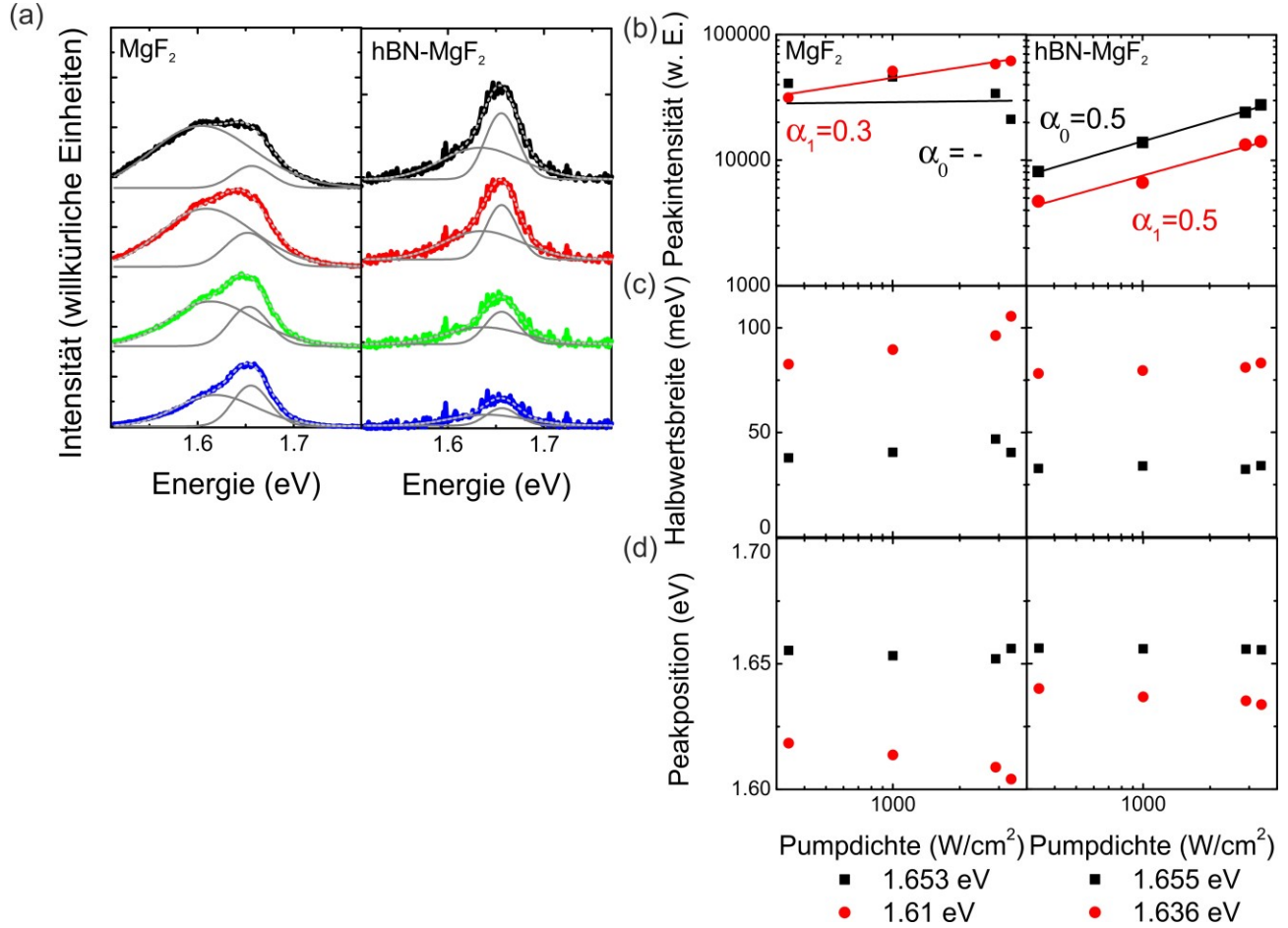


Abbildung 75 Zeitintegrierte μ PL-Spektren und Fit-Parameter von WSe₂ auf MgF₂ einmal mit hBN als Pufferschicht und einmal ohne hBN. Die Datenpunkte sind halblogarithmisch aufgetragen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. Schwarze Symbole können dem exzitonischen Zustand und rote Symbole dem trionischen Zustand zugeordnet werden. (a) Zeitintegrierte μ PL Spektren von WSe₂ Monolagen auf MgF₂ Substrat. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. MgF₂ stellt dabei die zuvor gezeigte WSe₂ Monolage auf MgF₂ Substrat dar. Bei der Probe hBN-MgF₂ wurde zwischen der Monolage und dem Substrat eine mehrlagige Schicht hBN als Pufferschicht verwendet, die den Einfluss des Substrates verringern soll. (b) μ PL-Intensität aufgetragen gegen die Anregedichte. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Daten wurden mit einem Potenzgesetz gefittet. (c) Halbwertsbreite als Funktion der Anregedichte. (d) Peakposition als Funktion der Anregedichte.

Si₃N₄

In Abbildung 76 sind die μ PL-Spektren und die dazugehörige Fit Parameter von drei verschiedenen WSe₂ Monolagen auf Si₃N₄ Substraten gezeigt. Vermessen wurde eine Probe mit hBN als Pufferschicht zwischen Substrat und Monolage und zwei Proben ohne hBN. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt.

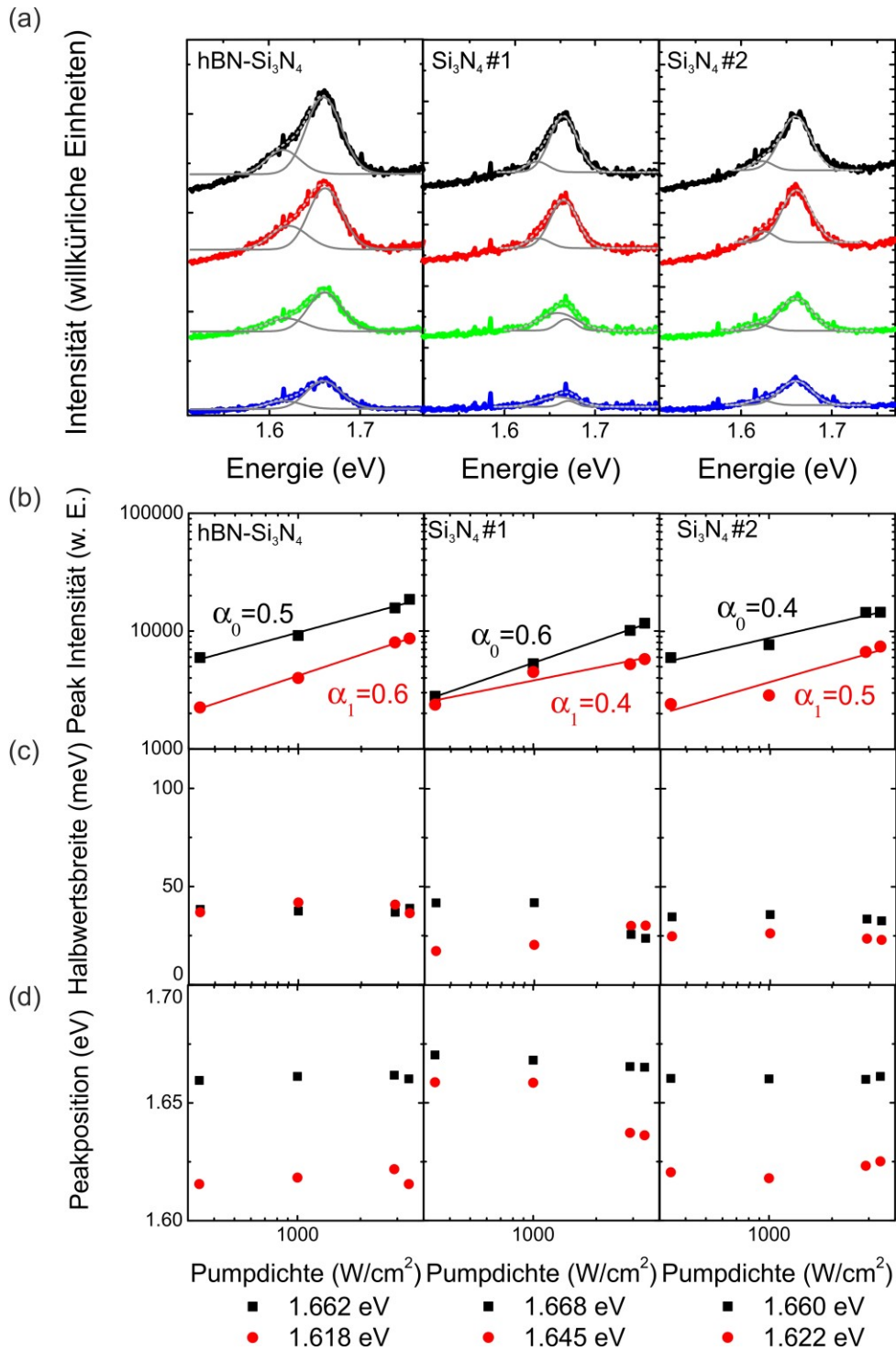


Abbildung 76 μ PL-Spektren und Fit-Parameter von WSe₂ auf Si₃N₄ einmal mit hBN als Pufferschicht und zweimal ohne hBN. Die Datenpunkte sind halblogarithmisch aufgetragen. Die energetische Position der Peaks, die durch die Mittelung der Peak-Positionen bei den vier verschiedenen Anregedichten gewonnen wurde, ist in der Legende dargestellt. Schwarze Symbole können dem exzitonischen Zustand und rote Symbole dem trionischen Zustand zugeordnet werden. (a) Zeitintegrierte μ PL Spektren von WSe₂ Monolagen auf Si₃N₄ Substrat. Die gezeigten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{W}{cm^2}$ (schwarz). Die Kurven wurden jeweils mit zwei Gauß Kurven gefittet, die in dunkelgrau gezeigt sind. Die Summe dieser Gauß-Kurven ist jeweils als hellgrau gestrichelte Kurve gezeigt. (b) μ PL-Intensität aufgetragen gegen die Anregedichte. Die Leistungsabhängigkeit wurde dabei doppellogarithmisch aufgetragen. Die Daten wurden mit einem Potenzgesetz gefittet. (c) Halbwertsbreite als Funktion der Anregedichte. (d) Peakposition als Funktion der Anregedichte.

Abbildung 76 (a) zeigt die zeitintegrierten μ PL-Spektren der drei verschiedenen WSe_2 Monolagen auf Si_3N_4 für vier verschiedene Anregungsdichten. Die gewählten Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). Auch hier erfolgte, wie zuvor beschrieben eine Anpassung der Spektren mittels zwei Gauß-Kurven. Bei allen dargestellten Spektren ist Photolumineszenz des Si_3N_4 Substrats als Untergrund des dargestellten Spektrums sichtbar. Besonders stark ausgeprägt ist dieser Untergrund für die Proben ohne hBN.

In Abbildung 76 (b) ist die Peak-Intensität doppellogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Abbildung 76 (c) zeigt die Halbwertsbreite für Exziton und Trion der vermessenen Monolagen auf Si_3N_4 und Abbildung 76 (d) zeigt die Peakposition. Sowohl die Halbwertsbreite als auch die Peakposition sind halblogarithmisch gegen die Pumpdichte aufgetragen. Dabei kennzeichnen schwarze Symbole den exzitonischen Zustand und rote Symbole das Trion.

Die Spektren sehen für die drei vermessenen Monolagen sehr ähnlich aus. Die Werte für α nehmen für das Exziton Werte zwischen 0.4 und 0.6 an und für das Trion ebenfalls Werte zwischen 0.4 und 0.6 an. Diese α -Werte für das Trion als auch für das Exziton sind untereinander sehr ähnlich und gleichen auch den für die anderen Substrate bestimmten Werten für α . Die Halbwertsbreite ist für diese drei Proben für Exziton und Trion relativ schmal im Vergleich zu den anderen Substraten, was auf eine relativ gute Probenqualität schließen lässt. Die Peakpositionen sind für die drei untersuchten Monolagen nahezu identisch. Lediglich Si_3N_4 #1 weicht in der Peakposition des Trions leicht von den anderen beiden Si_3N_4 -Proben ab. Dies kann an dem relativ starken Hintergrundsignal des Si_3N_4 -Substrates liegen, welches das Anpassen des Trions mittels Gaußkurven relativ schwierig machte.

5.2 Reproduzierbarkeit der Transienten bei Raumtemperatur

In diesem Kapitel soll für einzelne Proben die Reproduzierbarkeit der μ PL Transienten bei Raumtemperatur untersucht werden. Dabei wurden zum einen verschiedene Stellen auf eine Monolagenflocke untersucht und zum anderen unterschiedliche Monolagenflocken auf einem Substrat. Des Weiteren werden WSe_2 Monolagen auf verschiedenen Substraten des gleichen Typs verglichen. Die gewählten Anregungsdichten für alle Proben sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz).

SiO_2

In Abbildung 77 sind die μ PL-Transienten und die dazugehörigen extrahierten Abklingzeiten τ_1 und τ_2 von WSe_2 Monolagen auf verschiedenen SiO_2 Substraten gezeigt. Dabei bezeichnen die Proben, die mit SiO_2 (USA) gekennzeichnet sind, verschiedene Stellen auf derselben Monolage der zuvor vorgestellten SiO_2 Probe. Die Probe, die mit hBN- SiO_2 (Dylan) gekennzeichnet ist, wurde in Marburg hergestellt, besitzt aber eine mehrschichtige Lage hBN als Pufferschicht zwischen der WSe_2 Monolage und der SiO_2 Substrat. SiO_2 (Dylan) bezeichnet eine in Marburg exfolierte WSe_2 Monolage ohne die hBN Zwischenschicht, die im Gegensatz zu der in den USA hergestellten Probe nicht ausgeheizt wurde.

Abbildung 77 (a) zeigt die μ PL-Transienten von vier verschiedenen WSe_2 Monolagen auf SiO_2 Substrat. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Daten normiert. Die Daten wurden mit triexponentellen Funktionen gefittet. Die Fits sind als hellgrau gestrichelte Linien gezeigt.

Abbildung 77 (b) zeigt die durch die triexponentiellen Anpassungen gewonnen Abklingzeiten τ_1 und τ_2 für die vier verschiedenen Proben bei Raumtemperatur. Für die Anpassungen der Transienten der SiO_2 Proben würden biexponentielle Funktionen ausreichen. Sie wurden jedoch für eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen Proben triexponentiell angepasst. Da somit τ_2 und τ_3 den gleichen Wert annehmen, werden hier nur zwei Abklingzeiten diskutiert.

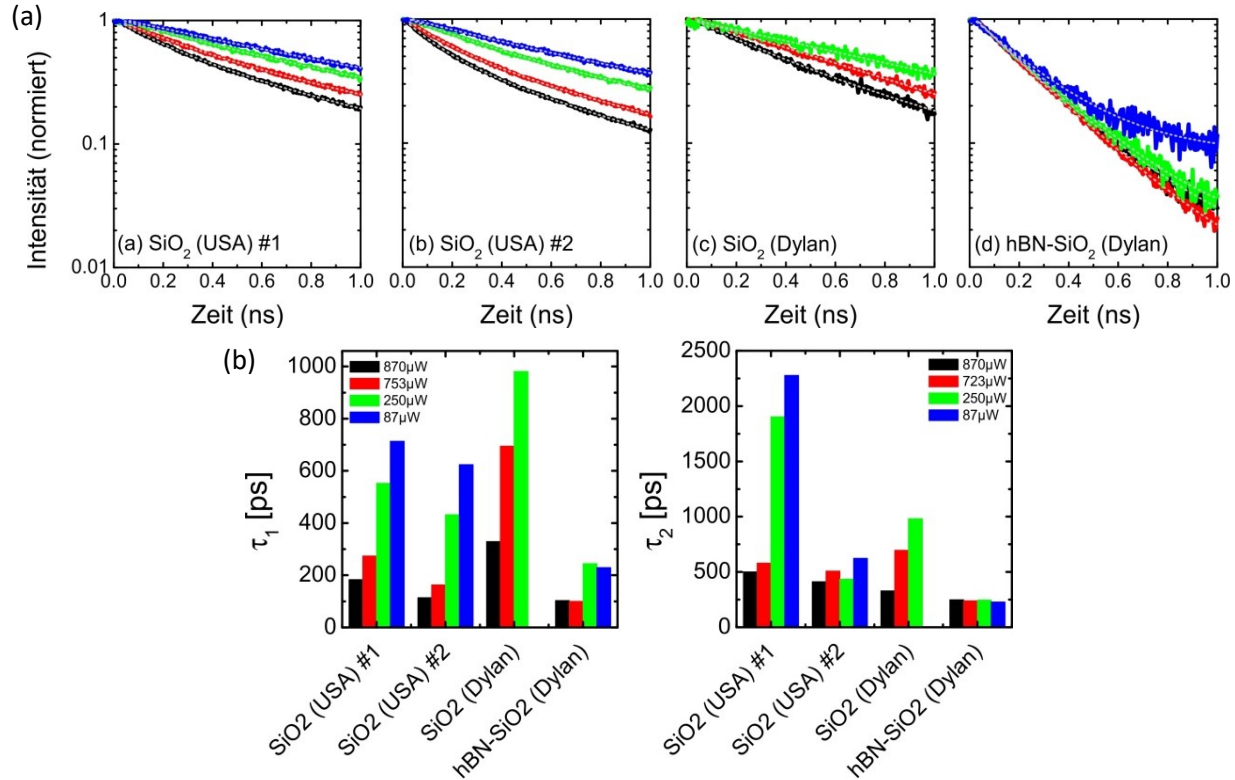


Abbildung 77 μPL Transienten und ein Vergleich der Abklingzeiten für WSe_2 Monolagen auf SiO_2 -Substrat bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μPL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). (a) μPL Transienten von WSe_2 Monolagen auf SiO_2 -Substrat. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt. SiO_2 (USA) #1 und #2 bezeichnen zwei unterschiedliche Stellen auf der zuvor vorgestellten SiO_2 Probe. SiO_2 (Dylan) stellt eine in Marburg hergestellte Probe dar und hBN- SiO_2 (Dylan) wurde ebenfalls in Marburg hergestellt, besitzt jedoch zwischen Substrat und Monolage eine mehrlagige Schicht hBN, die als Pufferschicht dient. (b) Vergleich der Abklingzeiten, die aus den triexponentiellen Anpassungen der μPL -Transienten gewonnen wurden für WSe_2 Monolagen auf SiO_2 -Substrat. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_2 der längsten.

Die beiden Stellen auf SiO_2 (USA) verhalten sich in ihren Abklingzeiten sehr ähnlich. Für die kurz Abklingzeit τ_1 wird das Abklingen für beide Stellen mit zunehmender Leistung kürzer. Die lange Abklingzeit τ_2 fällt für die zwei kleinen Anregungsleistungen für SiO_2 (USA) #1 deutlich länger aus als für SiO_2 (USA) #2. Jedoch sinkt auch hier die Abklingzeit mit steigender Anregungsleistung. Auch die in Marburg hergestellte Probe SiO_2 (Dylan) verhält sich in ihrer Abklingzeit trotz des fehlenden Ausheizens sehr ähnlich zu den in den USA hergestellten Proben. Lediglich die Probe mit hBN als Pufferschicht zeigt sowohl für τ_1 als auch für τ_2 eine deutlich kürzere Abklingzeit, als die anderen Proben. Jedoch sinkt auch hier τ_1 mit steigender Leistung. Die Verwendung von hBN als Pufferschicht scheint die Abklingzeit im Falle von SiO_2 als Substrat zu verkürzen.

Saphir (exf.)

In Abbildung 78 sind die μPL -Transienten (Abbildung 78 (a)) und die aus den triexponentiellen Anpassungen gewonnenen Abklingzeiten τ_1 , τ_2 und τ_3 (Abbildung 78 (b)) von exfolierten WSe_2 Monolagen auf Saphir-

Substrat gezeigt. Dafür wurden die Transienten mit triexponentiellen Funktionen angepasst, die in Abbildung 78 (a) als grau gestrichelte Linien gezeigt sind. Dabei bezeichnet Saphir (exf.) #1 und #2 verschiedene Stellen auf derselben Monolage. Die Ergebnisse für Saphir (exf.) #1 entsprechen den zuvor vorgestellten Ergebnissen für exfolierte WSe_2 Monolagen auf Saphir.

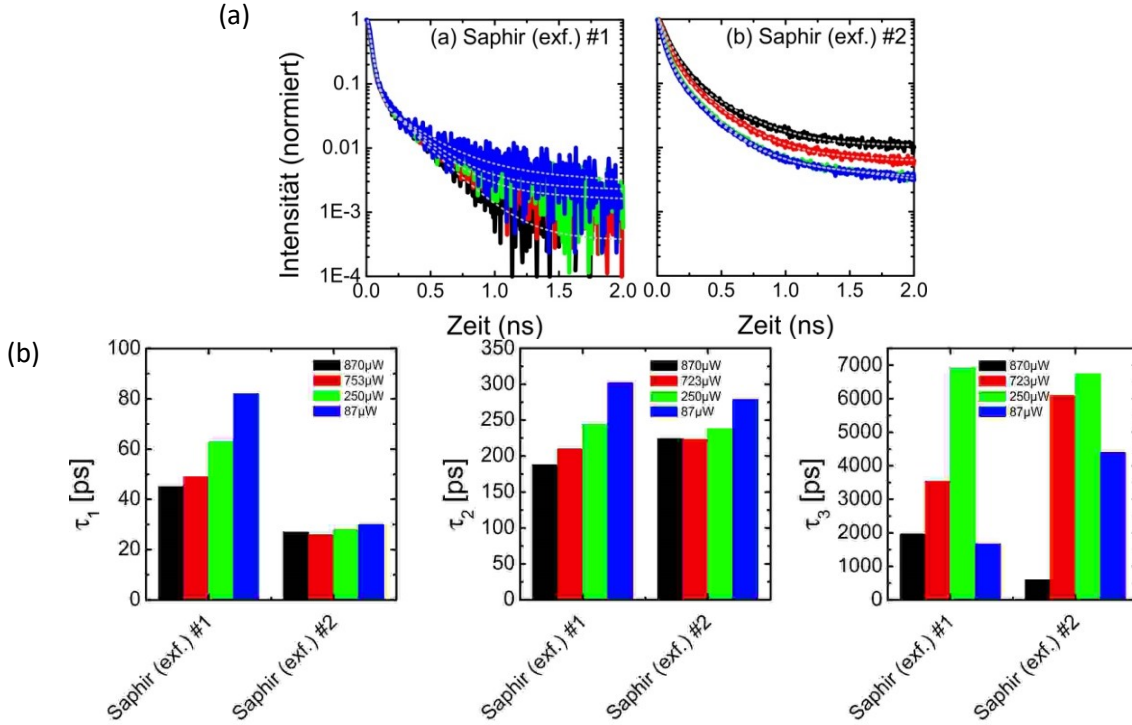


Abbildung 78 μ -PL Transienten und ein Vergleich der Abklingzeiten für exfolierte WSe_2 Monolagen auf Saphir-Substrat bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μ PL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). (a) μ PL Transienten von exfolierten WSe_2 Monolagen auf Saphir-Substrat. Die Kurven wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt. Saphir (exf.) #1 und #2 bezeichnen zwei unterschiedliche Stellen auf der zuvor vorgestellten Saphir (exf.) Probe. (b) Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μ PL-Transienten gewonnen wurden τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_3 der längsten.

Die beiden Stellen auf der Saphir (exf.) Probe verhalten sich in ihren kurzen Abklingzeiten τ_1 deutlich unterschiedlich. Es war schon bei der Betrachtung des Spektrums auffällig, dass die spektrale Position des Exzitons für die beiden Stellen auf der Monolage sehr ähnlich lagen, während das Trion bei Saphir (exf.) #2 eine deutlich andere Position aufweist. Es liegt bei niedrigeren Energien.

Dieses unterschiedliche Verhalten sowohl in den Spektren, wie auch in der kurzen Abklingzeit könnte zum einen daran liegen, dass am Rand der Monolage gemessen wurde und sie dort etwas andere Eigenschaften aufweist. Ein anderer Grund für die unterschiedliche Position des Trions könnte sein, dass Saphir als Substrat nicht atomar flach ist und an der vermessenen Stelle von Saphir (exf.) #2 eine leichte Unebenheit im Substrat ist.

Die Abklingzeiten τ_2 und τ_3 der beiden Stellen verhalten sich wiederum sehr ähnlich. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte sein, dass das Trion zu späteren Zeiten schon abgeklungen ist und nur noch Exzitonen oder lokalisierte Zustände zum Abklingen der Photolumineszenz beitragen.

Saphir (CVD)

Abbildung 79 zeigt die μ PL-Transienten (Abbildung 79 (a)) und die aus triexponentiellen Anpassungen gewonnenen Abklingzeiten τ_1 und τ_2 (Abbildung 79 (b)) von CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf Saphir-Substrat. Dafür wurden die Transienten mit triexponentiellen Funktionen angepasst, die in Abbildung 79 (a) als grau gestrichelte Linien gezeigt sind. Saphir (CVD) #1 und #2 stellen zwei unterschiedliche WSe_2 Monolagen auf demselben Saphir-Substrat dar. Saphir (CVD) #1 entspricht den in vorherigen Kapiteln vorgestellten Ergebnissen für Saphir (CVD). Für die Anpassungen der CVD gewachsenen Saphir Proben würden biexponentielle Funktionen ausreichen. Sie wurden jedoch für eine bessere Vergleichbarkeit mit den anderen Proben triexponentiell angepasst. Da somit τ_2 und τ_3 den gleichen Wert annehmen, werden hier nur zwei Abklingzeiten diskutiert.

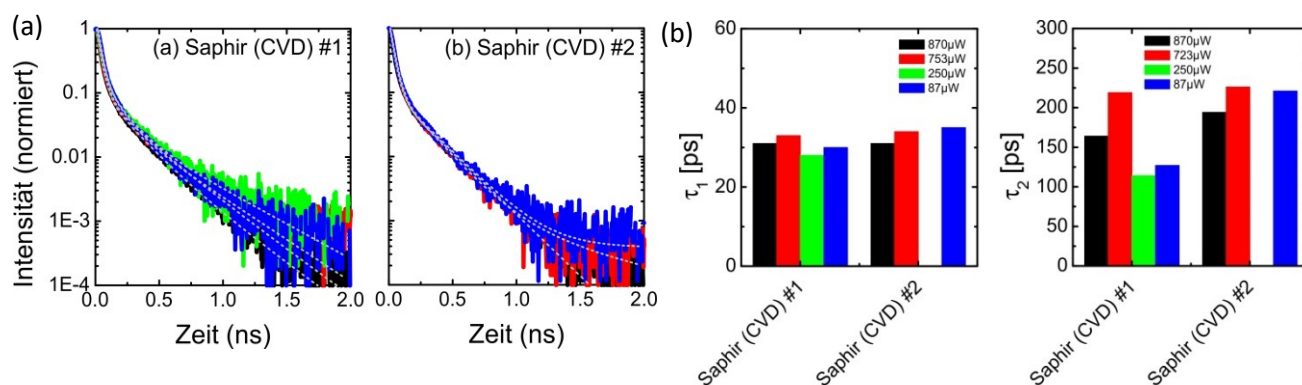


Abbildung 79 μ -PL Transienten und ein Vergleich der Abklingzeiten für CVD gewachsene WSe_2 Monolagen auf Saphir-Substrat bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μ PL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). (a) μ PL Transienten von CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf Saphir-Substrat. Die Kurven wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt. Saphir (CVD) #1 und #2 bezeichnen zwei unterschiedliche WSe_2 Monolagen auf demselben Saphir Substrat. Saphir (CVD) #1 entspricht den in vorherigen Kapiteln vorgestellten Ergebnissen für Saphir (CVD). (b) Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μ PL-Transienten gewonnen wurden. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_2 der längsten.

Die Zeiten sowohl für τ_1 als auch für τ_2 ähneln sich sehr stark für die zwei verschiedenen Monolagen. Die Zeiten bleiben mit steigender Anregungsleistung nahezu konstant. Dies kann jedoch auch ein Effekt der Messung sein, da die Messungen mit einer APD durchgeführt wurden und diese für Zeiten unter 40 ps nur einen Trend liefern kann, jedoch keine echten Abklingzeiten.

Abbildung 80 (a) zeigt die μ PL-Transienten und (b) die aus triexponentiellen Anpassungen gewonnenen Abklingzeiten τ_1 , τ_2 und τ_3 von CVD gewachsenen WSe_2 Bilagen auf Saphir-Substrat. Um die Abklingzeiten zu gewinnen, wurden die Transienten mit triexponentiellen Funktionen angepasst, die in Abbildung 80 (a) als grau gestrichelte Linien gezeigt sind. Die Bezeichnung der Probe, Saphir (CVD) large area, weist darauf hin, dass während des Wachstums versucht wurde, die Wachstumsbedingungen so zu halten, dass möglichst großflächige Monolagen entstehen. Saphir (CVD) large area #1, #2 und #3 bezeichnet hier drei verschiedene Bilagen auf demselben Saphir Substrat.

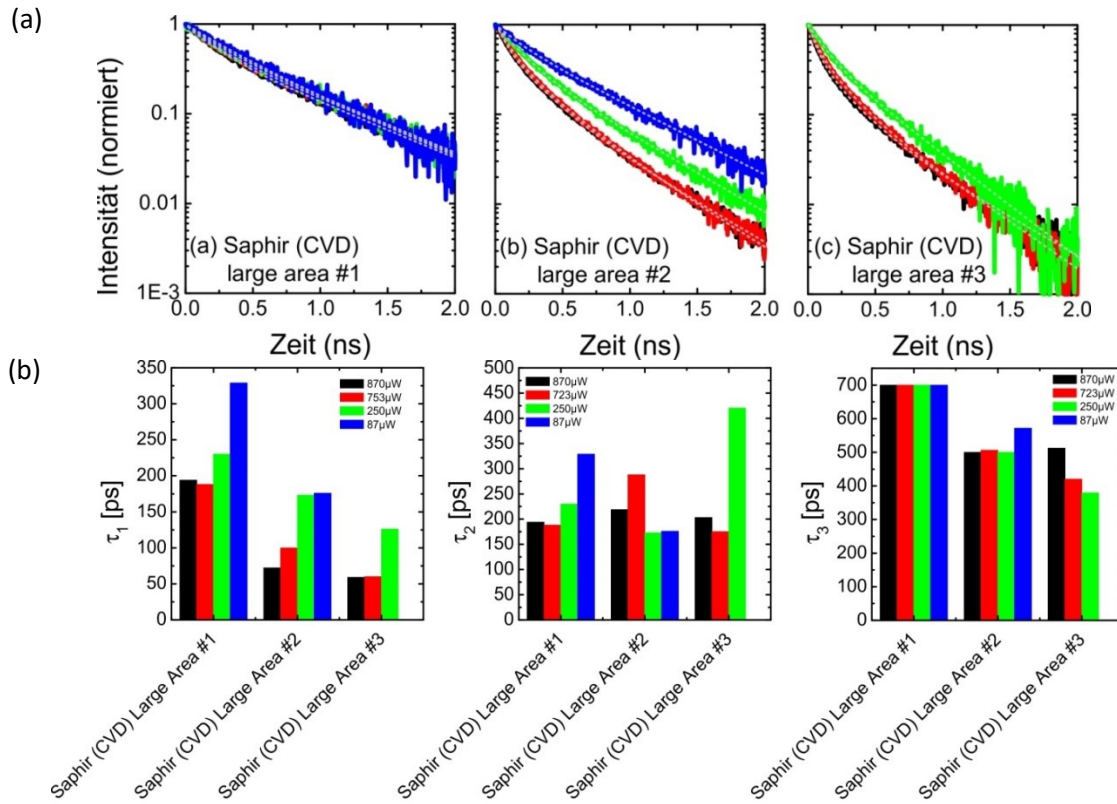


Abbildung 80 μ -PL Transienten und ein Vergleich der Abklingzeiten für CVD gewachsene WSe_2 Bilage auf Saphir-Substrat bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μ PL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und $3400 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). (a) μ PL Transienten von CVD gewachsenen WSe_2 Bilagen auf Saphir-Substrat. Die Kurven wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt. Saphir (CVD) large area #1, #2 und #3 bezeichnen dabei drei unterschiedliche WSe_2 Bilagen auf demselben Saphir Substrat. Bei den hier vorgestellten Bilagen wurde während des CVD-Wachstums versucht möglichst großflächige Bilagen zu erzeugen. (b) Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μ PL-Transienten gewonnen wurden. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_3 der längsten.

Vergleicht man die Transienten der drei Bilagen miteinander, sehen sie sich relativ ähnlich. Jedoch scheint bei Saphir (CVD) large area #2 eine stärkere Abhängigkeit von der Anregungsleistung vorzuliegen als bei den anderen beiden Bilagen. Saphir (CVD) large area #2 zeigte bereits im Spektrum Abweichungen zu den beiden anderen vermessenen Bilagen. Es war auffällig, dass sich das Intensitätsverhältnis zwischen der Spezies bei niedrigeren Energien und der bei höheren Energien verändert. Zudem war die gesamte Intensität von Saphir (CVD) #2 geringer, als die Intensität der anderen beiden Bilagen. Für alle drei Bilagen zeigt sich erneut eine sinkende Abklingzeit τ_1 mit steigender Anregungsdichte. τ_2 und τ_3 sind dagegen nicht von der Anregungsdichte abhängig.

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Ergebnissen an CVD gewachsenen WSe_2 Monolagen auf Saphir-Substrat zeigt sich, dass die Photolumineszenz einer Bilage langsamer abklingt als die PL einer Monolage. Dies zeigt sich besonders stark in der kurzen Abklingzeit τ_1 . Auch zeigt sich in der Abklingzeit τ_1 der Bilagen eine stärkere Leistungsabhängigkeit, als in der Abklingzeit τ_1 der Monolagen.

MgF_2

In Abbildung 81 (a) sind die μ PL-Transienten von WSe_2 Monolagen zum einen direkt auf einem MgF_2 -Substrat und zum anderen auf einem MgF_2 -Substrat mit einer hBN Pufferschicht zwischen Monolage und

Substrat gezeigt. Die Messung an der WSe₂ Monolage direkt auf dem MgF₂-Substrat entspricht der zuvor vorgestellten Messung. Die Transienten wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst, die als grau gestrichelte Linien gezeigt sind. Diese Anpassung der Transienten wurde vorgenommen, um die Abklingzeiten τ_1 und τ_2 zu ermitteln. Die gewonnenen Abklingzeiten τ_1 und τ_2 von WSe₂ Monolagen auf MgF₂-Substrat sind in Abbildung 81 (b) gezeigt. Auch hier würde für die Anpassungen der MgF₂-Proben biexponentielle Funktionen ausreichen, es wurden jedoch für eine bessere Vergleichbarkeit triexponentielle Funktionen gewählt. Da somit τ_2 und τ_3 den gleichen Wert annehmen, werden hier nur zwei Abklingzeiten diskutiert.

Vergleicht man die Abklingzeiten der Probe mit hBN und ohne hBN miteinander, fallen deutliche Unterschiede auf. Wie zuvor diskutiert zeigten sich auch in den Spektren der beiden Proben deutliche Unterschiede. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten konnte durch die Oberflächenqualität des Substrates der MgF₂-Probe oder die schlechtere Qualität der vermessenen MgF₂ Flocke gefunden werden. Die Verwendung von hBN verringert den Einfluss des Substrates zum einen dadurch, dass es einen atomar flachen Untergrund bildet. Zum anderen schirmt es Einflüsse des Substrats, wie zum Beispiel die dielektrische Umgebung ab. Durch die Verwendung von hBN als Pufferschicht zwischen dem MgF₂ Substrat und der Monolage ähnelte die μ PL Emission der Emission von den Monolagen auf den anderen Substraten.

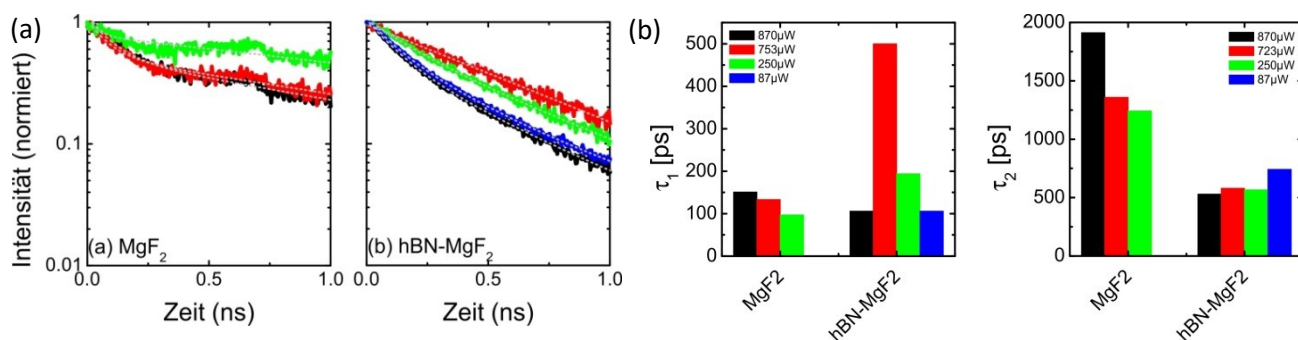


Abbildung 81 μ -PL Transienten und ein Vergleich der Abklingzeiten für WSe₂ Monolage auf MgF₂-Substrat bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μ PL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{W}{cm^2}$ (schwarz). (a) μ PL Transienten von WSe₂ Monolagen auf MgF₂-Substrat. Die Kurven wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt. MgF₂ stellt dabei die zuvor gezeigt WSe₂ Monolage auf MgF₂ Substrat dar. Bei der Probe hBN-MgF₂ wurde zwischen der Monolage und dem Substrat eine Mehrlagige Schicht hBN als Pufferschicht verwendet, die den Einfluss des Substrates verringern soll. (b) Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μ PL-Transienten gewonnen wurden. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_2 der längsten.

Bei der Messung der WSe₂ Monolage auf dem transparenten MgF₂ Substrat ohne hBN als Pufferschicht wurde die PL Transiente im Bereich der schnellen Abklingzeit durch eine periodisch auftretende Reflexion, die mit einem etwa 400 ps großen Abstand zum Hauptpuls auftritt, gestört. Dies kann auf das ungewöhnliche spektrale Verhalten der MgF₂ Probe zurückgeführt werden. Das Fehlen der Kurve für die kleinste Anregungsdichte im Falle von MgF₂, kann durch die schlechte Signalqualität in dieser Messung erklärt werden. Trotzdem können auch für die MgF₂ Probe Abklingzeiten bestimmt werden und diese mit den anderen Substraten verglichen werden.

Die Photolumineszenz der Probe ohne MgF₂ klingt anfangs τ_1 schneller ab, als die Probe mit hBN. Für τ_2 kehrt sich dieses Verhalten um. Für beide Proben kann kein Zusammenhang zwischen der Anregungsleistung und der Abklingzeit der Photolumineszenz hergestellt werden.

Si_3N_4

In Abbildung 82 (a) sind die μPL -Transienten von drei verschiedenen WSe_2 Monolagen auf Si_3N_4 -Substraten gezeigt. Vermessen wurde eine Probe mit hBN als Pufferschicht zwischen Substrat und Monolage und zwei Proben ohne hBN. Die Messung an der WSe_2 Monolage unter Verwendung von hBN auf dem Si_3N_4 -Substrat entspricht der zuvor vorgestellten Messung. Die Transienten wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst, die als grau gestrichelte Linien gezeigt sind. Diese Anpassung der Transienten wurde vorgenommen, um die Abklingzeiten τ_1 , τ_2 und τ_3 zu ermitteln. Die gewonnenen Abklingzeiten τ_1 , τ_2 und τ_3 von WSe_2 Monolagen auf Si_3N_4 -Substrat sind in Abbildung 82 (b) gezeigt.

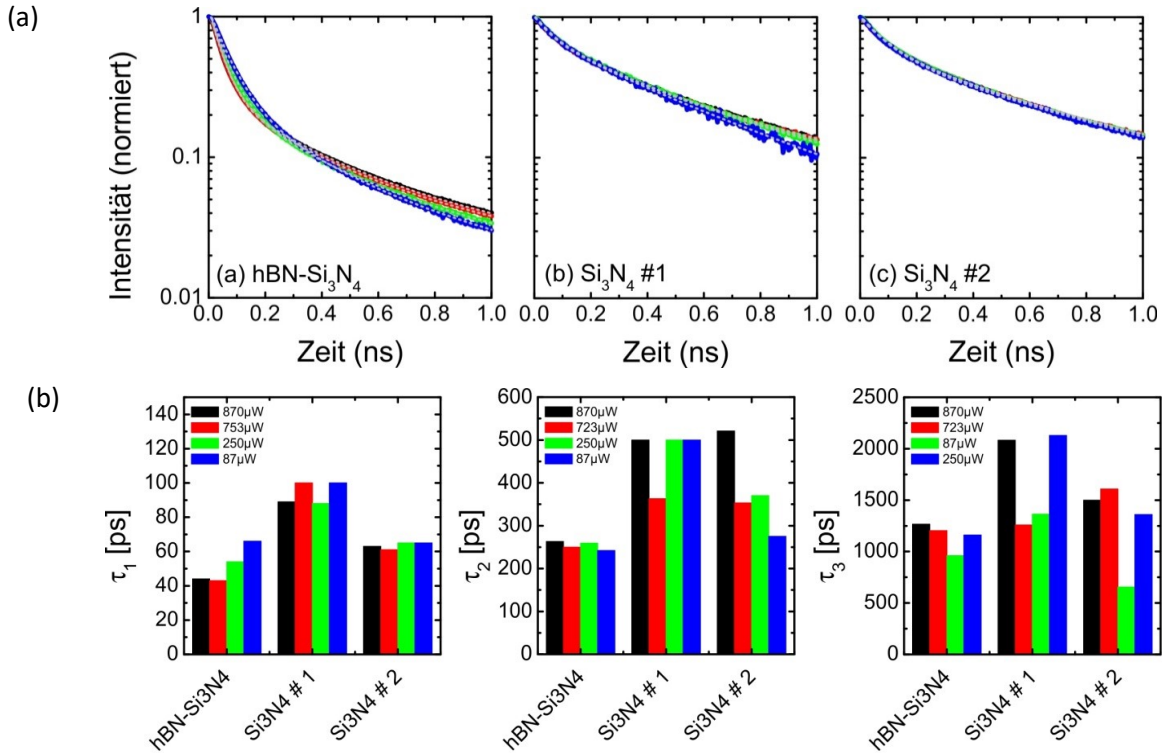


Abbildung 82 μPL Transienten und ein Vergleich der Abklingzeiten für WSe_2 Monolage auf Si_3N_4 -Substrat bei 290 K. Gezeigt sind zeitaufgelöste μPL Transienten für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Anregungsdichten sind 340 (blau), 1000 (grün), 2900 (rot) und 3400 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ (schwarz). (a) μPL Transienten von WSe_2 Monolagen auf Si_3N_4 -Substrat. Die Kurven wurden mit triexponentiellen Funktionen angepasst. Die Fits sind als hellgraue Linie gezeigt. Die Normierung wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Transienten durchgeführt. (b) Vergleich der Abklingzeiten, die aus den μPL -Transienten gewonnen wurden. τ_1 entspricht dabei der kürzesten Abklingzeit und τ_3 der längsten.

Vergleicht man die Abklingzeiten dieser drei Proben miteinander, fällt zunächst auf, dass die Verwendung von hBN das Abklingen der Photolumineszenz beschleunigt. Die Photolumineszenz-Transienten von Si_3N_4 #1 und #2 sehen sich sehr ähnlich und zeigen auch vergleichbare Abklingzeiten. Eine Abhängigkeit von der Anregungsleistung kann für Si_3N_4 #1 und #2 nicht festgestellt werden, was jedoch auch an der relativ starken Untergrund-Photolumineszenz des Substrats liegen kann. hBN- Si_3N_4 zeigt für die kurze Abklingzeit τ_1 eine Abhängigkeit von der Anregungsleistung. Auch hier wird mit steigender Anregungsleistung die Abklingzeit kürzer. Für τ_2 und τ_3 kann auch im Falle von hBN- Si_3N_4 keine Abhängigkeit der PL-Abklingzeit von der Anregungsleistung festgestellt werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] A. Banerjee, B. D. Yuhas, E. A. Margulies, Y. Zhang, Y. Shim, M. Wasielewski und M. G. Kanatzidis, „Photochemical Nitrogen Conversion to Ammonia in Ambient Conditions with FeMoS-Chalcogels“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 137, p. 2030, 2015.
- [2] I. Chung und M. G. Kanatzidis, „Metal Chalcogenides: A Rich Source of Nonlinear Optical Materials“, *Chem. Mater.*, Bd. 26, p. 849, 2014.
- [3] S. M. Islam, K. S. Subrahmanyam, C. D. Malliakas und M. G. Kanatzidis, „One-Dimensional Molybdenum Thiochlorides and Their Use in High Surface Area MoS_x Chalcogels.“, *Chem. Mater.*, Bd. 26, p. 5151, 2014.
- [4] M. V. Reddy, G. V. S. Rao und B. V. R. Chowdari, „Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries.“, *Chem. Rev.*, Bd. 113, p. 5364, 2013.
- [5] S. V. Kershaw, A. S. Sussha und A. L. Rogach, „Narrow bandgap colloidal metal chalcogenide quantum dots: synthetic methods, heterostructures, assemblies, electronic and infrared optical properties.“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 42, p. 3033, 2013.
- [6] T. Wu, Q. Zhang, Y. Hou, L. Wang, C. Mao, S.-T. Zheng, X. Bu und P. Feng, „Monocopper Doping in Cd-In-S Supertetrahedral Nanocluster via Two-Step Strategy and Enhanced Photoelectric Response.“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 135, p. 10250, 2013.
- [7] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson und M. Kanatzidis, „Chalcogenide Chemistry in Ionic Liquids: Nonlinear Optical Wave-Mixing Properties of the Double-Cubane Compound [Sb₇S₈Br₂](AlCl₄)₃“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 131, p. 9896, 2009.
- [8] L. Fang, J. Im, C. C. Stoumpos, F. Shi, V. Dravid, M. Leroux, A. J. Freeman, W.-K. Kwok, D. Y. Chung und M. G. Kanatzidis, „Two-Dimensional Mineral [Pb₂BiS₃][AuTe₂]: High-Mobility Charge Carriers in Single-Atom-Thick Layers.“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 137, p. 2311, 2015.
- [9] T. Tinoco, C. Rincón, M. Quintero und G. S. Pérez, „Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ Alloys“, *Phys. Stat. Sol.*, Bd. 124a, p. 427, 1991.
- [10] A. Chiriă, P. Reinhard, F. Pianezzi, P. Bloesch, A. R. Uhl, C. Fella, L. Kranz, D. Keller, C. Gretener, H. Hagendorfer, D. Jaeger, R. Erni, S. Nishiwaki, S. Buecheler und A. N. Tiwari, „Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high efficiency solar cells“, *Nature Mater.*, Bd. 12, p. 1107, 2013.
- [11] P. Vaquero, „Hybrid materials through linkage of chalcogenide tetrahedral clusters“, *Dalton Transactions*, Bd. 39, p. 5965, 2010.
- [12] S. Dehnen und M. Melullis, „A coordination chemistry approach towards ternary M/14/16 anions“,

Coordination chemistry reviews, Bd. 251.9, p. 1259, 2007.

- [13] N. Zheng, X. Bu, B. Wang und P. Feng, „Microporous and photoluminescent chalcogenide zeolite analogs“, *Science*, Bd. 298, p. 2366, 2002.
- [14] Z. Zhang, J. Zhang, T. Wu, X. Bu und P. Feng, „Three-dimensional open framework built from Cu– S icosahedral clusters and its photocatalytic property“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 130, p. 15238, 2008.
- [15] N. Zheng, X. Bu und P. Feng, „Synthetic design of crystalline inorganic chalcogenides exhibiting fast-ion conductivity“, *Nature*, Bd. 426, p. 428, 2003.
- [16] N. Ding und M. G. Kanatzidis, „Selective incarceration of caesium ions by Venus flytrap action of a flexible framework sulfide“, *Nature chemistry*, Bd. 2, p. 187, 2010.
- [17] P. Feng, X. Bu und N. Zheng, „The interface chemistry between chalcogenide clusters and open framework chalcogenides“, *Accounts of chemical research*, Bd. 38, p. 293, 2005.
- [18] T. Wu, X. Bu, X. Zhao, R. Khazhakyann und P. Feng, „Phase selection and site-selective distribution by tin and sulfur in supertetrahedral zinc gallium selenides“, *Journal of the American Chemical Society*, Bd. 133, p. 9616, 2011.
- [19] T. Wu, X. Wang, X. Bu, X. Zhao, L. Wang und P. Feng, „Synthetic Control of Selenide Supertetrahedral Clusters and Three-Dimensional Co-assembly by Charge-Complementary Metal Cations“, *Angewandte Chemie*, Bd. 121, p. 7340, 2009.
- [20] L. Iordanidis und M. G. Kanatzidis, „Redox-Induced “Zipper” Action in the Solid State. Unprecedented Single-Crystal to Single-Crystal to Single-Crystal Cascade Conversions in Cs₃Bi₇Se₁₂. Framework Evolution from 2D to 2D' to 3D“, *Synthesis*, Bd. 119, p. 1927, 2000.
- [21] J. W. Lauher, F. W. Fowler und N. S. Goroff, „Single-crystal-to-single-crystal topochemical polymerizations by design“, *Accounts of chemical research*, Bd. 41, p. 1215, 2008.
- [22] Y. C. Ou, D. S. Zhi, W. T. Liu, Z. P. Ni und M. L. Tong, „Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation from 1 D Staggered-Sculls Chains to 3 D NbO-Type Metal-Organic Framework through [2+ 2] Photodimerization“, *Chemistry–A European Journal*, Bd. 18, p. 7357, 2012.
- [23] S. M. Isla, S. Vanishri, H. Li, C. C. Stoumpos, J. A. Peters, M. Sebastian, Z. Liu, S. Wang, A. S. Haynes, J. Im, A. J. Freeman, B. Wessels und M. G. Kanatzidis, „Cs₂Hg₃Se₄: A Low-Dimensional Direct Bandgap Semiconductor.“, *Chem. Mater.*, Bd. 27, p. 370, 2015.
- [24] M. Ruck und F. Locherer, „Coordination chemistry of homoatomic ligands of bismuth, selenium and tellurium.“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 285, p. 1, 2014.

- [25] S. M. Islam, J. Im, A. J. Freeman und M. G. Kanatzidis, „Ba₂HgS₅ – A Molecular Trisulfide Salt with Dumbbell-like (HgS₂)₂-Ions.“, *Inorg. Chem.*, Bd. 53, p. 4698, 2014.
- [26] E. Ahmed, J. Beck, J. Daniels, T. Doert, S. J. Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin, M. Ruck, W. Schnelle und A. A. Stankowski, „Semiconductor or A One-Dimensional Metal and Superconductor through Tellurium π Stacking.“, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Bd. 51, p. 8106, 2012.
- [27] K. Biswas, Q. Zhang, I. Chung, J.-H. Song, J. Androulakis, A. J. Freeman und M. G. Kanatzidis, „Synthesis in Ionic Liquids: [Bi₂Te₂Br](AlCl₄), a Direct Gap Semiconductor with a Cationic Framework.“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 132, p. 14760, 2010.
- [28] M. Melnik, „Isomers in the chemistry of mercury coordination compounds.“, *Cent. Eur. J. Chem.*, Bd. 8, p. 469, 2010.
- [29] E. C. Constable, „Mercury.“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 58, p. 53, 1984.
- [30] M. P. Coles, „Zinc, cadmium and mercury.“, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A*, Bd. 105, p. 269, 2009.
- [31] E. Steinnes, „Heavy Metals in Soils in Environmental Pollution“, 3rd Edition, Vol. 22, pp 411: Springer, 2013.
- [32] M. A. K. Khan und F. Wang, „Mercury-selenium compounds and their toxicological significance: toward a molecular understanding of the mercury-selenium antagonism.“, *Environ. Toxicol. Chem.*, Bd. 28, p. 1567, 2009.
- [33] C. D. Morris, H. Li, H. Jin, C. D. Malliakas, J. A. Peters, P. N. Trikalitis, A. J. Freeman, B. W. Wessels und M. G. Kanatzidis, „Cs₂MIIMIV₃Q₈ (Q = S, Se, Te): An Extensive Family of Layered Semiconductors with Diverse Band Gaps.“, *Chem. Mater.*, Bd. 25, p. 3344, 2013.
- [34] M. A. McGuire, T. J. Scheidemantel, J. V. Badding und F. J. DiSalvo, „Tl₂AXTe₄ (A = Cd, Hg, Mn; X = Ge, Sn): Crystal Structure, Electronic Structure, and Thermoelectric Properties.“, *Chem. Mater.*, Bd. 17, p. 6186, 2005.
- [35] J. Golden, M. McMillan, R. T. Downs, G. Hystad, I. Goldstein, H. Stein, A. Zimmerman, D. Sverjensky, J. Armstrong und R. Hazen, „Rhenium variations in molybdenite (MoS₂): evidence for progressive subsurface oxidation.“, *Earth Planet Sci. Lett.*, Bd. 366, p. 1, 2013.
- [36] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman und M. S. Strano, „Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides“, *Nat. Nanotech.*, Bd. 7, pp. 699-712, 2012.
- [37] J. Lu, H. Liu, E. S. Tok und C. Sow, „Interactions between lasers and two-dimensional transition metal dichalcogenides“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 56, p. 2494, 2016.
- [38] M. S. Choi et al., „Lateral MoS₂ p n Junction Formed by Chemical Doping for Use in High-Performance

Optoelectronics“, *ACS Nano* 8, Bd. 8, p. 9332, 2014.

- [39] W. Yang et al., „Electrically Tunable Valley-Light Emitting Diode (vLED) Based on CVD-Grown Monolayer WS₂.“, *Nano Lett.*, Bd. 16, p. 1560, 2016.
- [40] N. Zibouche, P. Philipsen, A. Kuc und T. Heine, „Transition-metal dichalcogenide bilayers: Switching materials for spintronic and valleytronic applications“, *Phys. Rev. B*, Bd. 90, p. 125440, 2014.
- [41] M. M. Perera et al., „Carrier Mobility in Few-Layer MoS₂ Field-Effect Transistors with Ionic-Liquid Gating.“, *ACS Nano*, Bd. 7, p. 4449, 2013.
- [42] H. Li, J. Wu, Z. Yin und H. Zhang, „Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS₂ and WSe₂ Nanosheet“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 47, p. 1067, 2014.
- [43] S. Das, M. Dubey und A. Roelofs, „High gain, low noise, fully complementary logic inverter based on bi-layer WSe₂ field effect transistors“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 105, p. 083511, 2014.
- [44] A. Castellanos-Gomez, R. van Leeuwen, M. Buscema, H. S. J. van der Zant, G. A. Steele und W. Venstra, „Single-Layer MoS₂ Mechanical Resonators“, *Adv. Mater.*, Bd. 25, p. 6719, 2013.
- [45] S. Z. Butler et al., „Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene“, *ACS Nano*, Bd. 7, p. 2898, 2013.
- [46] F. Consadori und R. F. Frindt, „Crystal Size Effects on Exciton Absorption Spectrum of WSe₂“, *Phys. Rev. B*, Bd. 2, p. 4893, 1970.
- [47] C. J. Docherty et al., „Ultrafast Transient Terahertz Conductivity of Monolayer MoS₂ and WSe₂ Grown by Chemical Vapor Deposition“, *ACS Nano*, Bd. 8, p. 11147, 2014.
- [48] J. G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R. Chu, J. Yan und D. G. Mandrus, „Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe₂“, *Nature* 11, 148-152 (2015), Bd. 11, p. 148, 2015.
- [49] A. Arora, M. Koperski, K. Nogajewski, J. Marcus, C. Faugeras und M. Potemski, „Excitonic resonances in thin films of WSe₂: from monolayer to bulk material“, *Nanoscale*, Bd. 7, p. 10421, 2015.
- [50] H. Fang et al., „Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides“, *PNAS*, Bd. 111, p. 6198, 2014.
- [51] K. F. Mak und J. Shan, „Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides“, *Nat. Photonics*, Bd. 10, p. 216, 2016.
- [52] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen und M. Chhowalla, „Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS₂“, *Nano Lett.*, Bd. 11, p. 5116, 2011.

- [53] L. A. King, W. Zhao, M. Chhowalla, D. J. Riley und G. Eda, „Photoelectrochemical properties of chemically exfoliated MoS₂“, *J. Mater. Chem. A*, Bd. 1, p. 8935, 2013.
- [54] P. Browning, „Large-area synthesis of WSe₂ from WO₃ by selenium–oxygen ion exchange“, *2D Mater.*, Bd. 2, p. 014003, 2015.
- [55] L. Chen, B. Liu, A. N. Abbas, Y. Ma, X. Fang, Y. Liu und C. Zhou, „Screw-Dislocation-Driven Growth of Two-Dimensional Few Layer and Pyramid like WSe₂ by Sulfur Assisted Chemical Vapor Deposition“, *ACS Nano*, Bd. 8, p. 11543, 2014.
- [56] J. Yu, J. Li, W. Zhang und H. Chang, „Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition“, *Chem. Sci.*, Bd. 6, p. 6705, 2015.
- [57] J. Huang et al., „Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe₂ Monolayers and Device Applications“, *ACS Nano*, Bd. 8, p. 923, 2014.
- [58] S. Su et al., „Controllable synthesis of band-gap-tunable and monolayer transition-metal dichalcogenide alloys, *Frontiers in Energy Research*“, *Nanoenergy Technologies and Materials*, Bd. 2, p. 2, 2014.
- [59] S. Li et al., „Halide-assisted atmospheric pressure growth of large WSe₂ and WS₂ monolayer crystal“, *Applied Materials Today*, Bd. 1, p. 60, 2015.
- [60] S. M. Eichfeld et al., „Highly Scalable, Atomically Thin WSe₂ Grown via Metal Organic Chemical Vapor Deposition“, *ACS Nano*, Bd. 9, p. 2080, 2015.
- [61] M. Thripuranthaka, R. Kashid, C. Rout und D. Late, „Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS₂ and WS₂ nanosheets“, *Applied Phys. Lett.*, Bd. 104, p. 081911, 2014.
- [62] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano und J. N. Coleman, „Liquid Exfoliation of Layered Materials“, *Science*, Bd. 340, p. 1420, 2013.
- [63] K. Lee, H. Kim, M. Lotya, J. Coleman, G.-T. Kim und G. Duesberg, „Electrical Characteristics of Molybdenum Disulfide Flakes Produced by Liquid Exfoliation“, *Adv. Mater.*, Bd. 23, p. 4178, 2011.
- [64] J. N. Coleman et al., „Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials“, *Science*, Bd. 331, p. 568, 2011.
- [65] Q. Feng et al., „Growth of Large-Area 2D MoS₂(1– x)Se_{2x} Semiconductor Alloys“, *Adv. Mater.*, Bd. 26, p. 2648, 2014.
- [66] R. Cheng et al., „Electroluminescence and Photocurrent Generation from Atomically Sharp WSe₂/MoS₂ Heterojunction p–n Diodes“, *Nano Lett.*, Bd. 14, p. 5590, 2014.

- [67] A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G.-H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, D. A. Muller und J. C. Hone, „Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide“, *Nat. Mat.*, Bd. 12, p. 554, 2013.
- [68] Y. Zhang, Y. Zhang, Q. Ji, J. Ju, J. Shi, T. Gao, D. Ma, M. Liu, Y. Chen, X. Song, H. Y. Hwang, Y. Cui und Z. Liu, „Controlled Growth of High-Quality Monolayer WS₂ Layers on Sapphire and Imaging Its Grain Boundary“, *ACS Nano*, Bd. 7, p. 8963, 2013.
- [69] S. Mohnani und D. Bonifazi, „Supramolecular Architectures of Porphyrins on Surfaces: The Structural Evolution from 1D to 2D to 3D to Devices“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 254, p. 2342, 2010.
- [70] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger und J. V. Barth, „Porphyrins at Interfaces“, *Nat. Chem.* 2015, Bd. 7, p. 105, 2015.
- [71] J. M. Gottfried, „Surface Chemistry of Porphyrins and Phthalocyanines“, *Surf. Sci. Rep.*, Bd. 70, p. 259, 2015.
- [72] H. Marbach, „Surface-Mediated in Situ Metalation of Porphyrins at the Solid–Vacuum Interface“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 48, p. 2649, 2015.
- [73] H. Imahori und S. Fukuzumi, „Porphyrin- and Fullerene-Based Molecular Photovoltaic Devices“, *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 14, p. 525, 2004.
- [74] M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas und C. M. Drain, „Porphyrins as Molecular Electronic Components of Functional Devices“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 254, p. 2297, 2010.
- [75] L.-L. Li und E. W.-G. Diau, „Porphyrin-Sensitized Solar Cells“, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 291– 304, Bd. 42, p. 291, 2013.
- [76] M. Urbani, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin und T. Torres, „Meso-Substituted Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells“, *Chem. Rev.*, Bd. 114, p. 12330, 2014.
- [77] J. Kesters, P. Verstappen, M. Kelchtermans, L. Lutsen, D. Vanderzande und W. Maes, „Porphyrin-Based Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: The Rise of the Colors of Life“, *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1500218, Bd. 5, p. 1500218, 2015.
- [78] T. Higashino und H. Imahori, „Porphyrins as Excellent Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments and Insights“, *Dalton Trans.* 2, Bd. 44, p. 448, 2015.
- [79] C. J. Reedy und B. R. Gibney, „Heme Protein Assemblies“, *Chem. Rev.*, Bd. 104, p. 617, 2004.
- [80] L. Randaccio, S. Geremia, N. Demitri und J. Wuerges, „Vitamin B12: Unique Metalorganic Compounds and the Most Complex Vitamins“, *Molecules*, Bd. 15, p. 3228, 2010.

- [81] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro und R. van Grondelle, „Lessons from Nature about Solar Light Harvesting“, *Nat. Chem.*, Bd. 3, p. 763, 2011.
- [82] L. Hammarström und S. Hammes-Schiffer, „Artificial Photosynthesis and Solar Fuels“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 42, p. 1859, 2009.
- [83] J. J. Concepcion, R. L. House, J. M. Papanikolas und T. J. Meyer, „Chemical Approaches to Artificial Photosynthesis“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, Bd. 109, p. 15560, 2012.
- [84] M. W. Grinstaff, M. G. Hill, J. A. Labinger und H. B. Gray, „Mechanism of Catalytic Oxygenation of Alkanes by Halogenated Iron Porphyrins“, *Science*, Bd. 264, p. 1311, 1994.
- [85] D. Dolphin, T. G. Traylor und L. Y. Xie, „Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 30, p. 251, 1997.
- [86] C.-M. Che und J.-S. Huang, „Metalloporphyrin-Based Oxidation Systems: From Biomimetic Reactions to Application in Organic Synthesis“, *Chem. Commun.*, p. 3996, 2009.
- [87] M. Zhao, S. Ou und C.-D. Wu, „Porous Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Biomimetic Catalysis“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 47, p. 1199, 2014.
- [88] W. Liu und J. T. Groves, „Manganese Catalyzed C–H Halogenation“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 48, p. 1727, 2015.
- [89] S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang und O. M. Yaghi, „Covalent Organic Frameworks Comprising Cobalt Porphyrins for Catalytic CO₂ Reduction in Water“, *Science*, Bd. 349, p. 1208, 2015.
- [90] C. Costentin, M. Robert und J.-M. Savéant, „Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 48, p. 2996, 2015.
- [91] R. Purrello, S. Gurrieri und R. Lauceri, „Porphyrin Assemblies as Chemical Sensors“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 683, p. 190-192, 1999.
- [92] J. L. Sessler, S. Camiolo und P. A. Gale, „Pyrrolic and Polypyrrolic Anion Binding Agents“, *Coord. Chem. Rev.*, Bd. 240, p. 17, 2003.
- [93] S. Ishihara, J. Labuta, W. Van Rossom, D. Ishikawa, K. Minami, J. P. Hill und K. Ariga, „Porphyrin-Based Sensor Nanoarchitectonics in Diverse Physical Detection Modes“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 16, p. 9713, 2014.
- [94] M. Ethirajan, Y. Chen, P. Joshi und R. K. Pandey, „The Role of Porphyrin Chemistry in Tumor Imaging and Photodynamic Therapy“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 40, p. 340, 2011.

- [95] L. B. Josefsen und R. W. Boyle, „Unique Diagnostic and Therapeutic Roles of Porphyrins and Phthalocyanines in Photodynamic Therapy, Imaging and Theranostics“, *Theranostics*, Bd. 2, p. 916, 2012.
- [96] S. Singh, A. Aggarwal, N. V. S. D. K. Bhupathiraju, G. Arianna, K. Tiwari und C. M. Drain, „Glycosylated Porphyrins, Phthalocyanines, and Other Porphyrinoids for Diagnostics and Therapeutics“, *Chem. Rev.*, Bd. 115, p. 10261, 2015.
- [97] K. M. Kadish, K. M. Smith und R. Guilard, „Handbook of Porphyrin Science: With Applications to Chemistry, Physics, Materials Science, Engineering, Biology, and Medicine“, *World Scientific: Singapore*, p. 1-35, 2010.
- [98] M. O. Senge und W. W. Kalisch, „Structure and Conformation of Tetra-meso-, Octa- β and Dodecasubstituted 22,24-Dihydroporphyrins (Porphyrin Dications) tructure and Conformation of Tetra-meso-, Octa- β and Dodecasubstituted 22,24-Dihydroporphyrins (Porphyrin Dications)“, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.*, Bd. 54, p. 943, 1999.
- [99] M. O. Senge, T. P. Forsyth, L. T. Nguyen und K. M. Smith, „Sterically Strained Porphyrins-Influence of Core Protonation and Peripheral Substitution on the Conformation of Tetra-meso-, Octa- β , and Dodeca-Substituted Porphyrin Dications“, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, Bd. 33, p. 2485, 1995.
- [100] M. O. Senge, „Conformational Study of 5,10,15,20-Tetraalkyl-22H⁺,24H⁺-Porphyrindium Salts (Dication Salts)“, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* 2000, 55, 336, Bd. 55, p. 336, 2000.
- [101] R. Harada und T. Kojima, „Porphyrin Nanochannel: Formation of Cationic Channels by a Protonated Saddle-Distorted Porphyrin and its Inclusion Behavior“, *Chem. Commun.*, p. 715, 2005.
- [102] T. Kojima, T. Honda, K. Ohkubo, M. Shiro, T. Kusakawa, T. Fukuda, N. Kobayashi und S. Fukuzumi, „A Discrete Supramolecular Conglomerate Composed of Two Saddle-Distorted Zinc(II)-Phthalocyanine Complexes and a Doubly Protonated Porphyrin with Saddle Distortion Undergoing Efficient Photoinduced Electron Transfer“, *Angew. Chem., Int. Ed.*, Bd. 47, p. 6712, 2008.
- [103] T. Kojima, T. Nakanishi, R. Harada, K. Ohkubo, S. Yamauchi und S. Fukuzumi, „Selective Inclusion of Electron-Donating Molecules into Porphyrin Nanochannels Derived from the Self-Assembly of Saddle-Distorted, Protonated Porphyrins and Photoinduced Electron Transfer from Guest Molecules to Porphyrin Dications“, *Chem. - Eur. J.*, Bd. 13, p. 8714, 2007.
- [104] T. Nakanishi, T. Kojima, K. Ohkubo, T. Hasobe, K.-i. Nakayama und S. Fukuzumi, „Photoconductivity of Porphyrin Nanochannels Composed of Diprotonated Porphyrin Dications with Saddle Distortion and Electron Donors“, *Chem. Mater.*, Bd. 20, p. 7492, 2008.
- [105] T. Honda, T. Nakanishi, K. Ohkubo, T. Kojima und S. Fukuzumi, „Structure and Photoinduced Electron Transfer Dynamics of a Series of Hydrogen-Bonded Supramolecular Complexes Composed of Electron

- Donors and a Saddle-Distorted Diprotonated Porphyrin“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 132, p. 10155, 2010.
- [106] T. Ishizuka, M. Sankar, Y. Yamada, S. Fukuzumi und T. Kojima, „Porphyrin Nanochannels Reinforced by Hydrogen Bonding“, *Chem. Commun.*, Bd. 48, p. 6481, 2012.
- [107] V. S. Chirvony, A. van Hoek, V. A. Galievsky, I. V. Sazanovich, T. J. Schaafsma und D. Holten, „Comparative Study of the Photophysical Properties of Nonplanar Tetraphenylporphyrin and Octaethylporphyrin Diacids“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 104, p. 9909, 2000.
- [108] A. Rosa, G. Ricciardi, E. J. Baerends, A. Romeo und L. M. Scolaro, „Effects of Porphyrin Core Saddling, meso-Phenyl Twisting, and Counterions on the Optical Properties of meso-Tetraphenylporphyrin Diacids: The [H4TPP](X)₂ (X = F, Cl, Br, I) Series as a Case“, *J. Phys. Chem. A*, Bd. 107, p. 11468, 2003.
- [109] G. De Luca, A. Romeo und L. M. Scolaro, „Role of Counteranions in Acid-Induced Aggregation of Isomeric Tetrapyridylporphyrins in Organic Solvents“, *J. Phys. Chem. B*, Bd. 109, p. 7149, 2005.
- [110] P. Gómez-Romero und C. Sanchez, „Functional Hybrid Materials“, *Weinheim: Wiley-VCH Verlag*, 2006.
- [111] G. Kickelbick, „Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications“, *Weinheim: Wiley-VCH Verlag*, 2007.
- [112] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch und S. Dehnen, „Changes in the Structural Dimensionality of Selenidostannates in Ionic Liquids: Formation, Structures, Stability, and Photoconductivity“, *Chem. Eur. J.*, Bd. 19, p. 8806, 2013.
- [113] G. Thiele, S. Lippert, F. Fahrnbauer, P. Bron, O. Oeckler, A. Rahimi-Iman, M. Koch, B. Roling und S. Dehnen, „K₂Hg₂Se₃: Large-Scale Synthesis of a Photoconductor Material Prototype with a Columnar Polyanionic Substructure“, *Chemistry of Materials*, Bd. 27, p. 4114, 2015.
- [114] B. Wagner, N. Dehnhardt, M. Schmid, B. P. Klein, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Zugermeier, J. M. Gottfried, S. Lippert, M. Halbich, A. Rahimi-Iman und J. Heine, „Color Change Effect in an Organic–Inorganic Hybrid Material Based on a Porphyrin Diacid“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 120, p. 28363, 2016.
- [115] Y. Lin und S. Dehnen, „[Bmim]⁺ 4 [Sn₉Se₂₀]: ionothermal synthesis of a selenidostannate with a 3D open-framework structure“, *Inorganic chemistry*, Bd. 50, p. 7913, 2011.
- [116] Y. Lin, X. Ling, L. Yu, S. Huang, A. Hsu, Y.-H. Lee, J. Kong, M. Dresselhaus und T. Palacios, „Dielectric Screening of Excitons and Trions in Single-Layer MoS₂“, *Nano Lett.*, Bd. 10, p. 5569, 2014.
- [117] Y. Lin, W. Massa und S. Dehnen, „Controlling the assembly of chalcogenide anions in ionic liquids: From binary Ge/Se through ternary Ge/Sn/Se to binary Sn/Se frameworks“, *Chemistry-A European Journal*, Bd. 18, p. 13427, 2012.
- [118] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff und C. Feldmann, „Ionische Flüssigkeiten–neue Perspektiven für

die anorganische Synthesechemie?“, *Angewandte Chemie*, Bd. 123, p. 11244, 2011.

- [119] H. Sommer und R. Hoppe, „ $K_6[HgS_4]$, $K_6[HgSe_4]$, $Rb_6[HgS_4]$ und $Rb_6[HgSe_4]$.“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd. 443, p. 201, 1978.
- [120] H. D. Rad und R. Hoppe, „Zur Kenntnis von Ba_2HgS_3 .“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd. 483, p. 7, 1981.
- [121] H. D. Rad und R. Hoppe, „Zur Kenntnis von $Ba[HgS_2]$.“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, Bd. 483, p. 18, 1981.
- [122] S. Johnsen, S. C. Peter, S. L. Nguyen, J.-H. Song, H. Jin, A. J. Freemann und M. G. Kanatzidis, „ $Tl_2Hg_3Q_4$ (Q = S, Se, and Te): High-Density, Wide-Band-Gap Semiconductors.“, *Chem. Mater.*, Bd. 23, p. 4375, 2011.
- [123] E. A. I. Axtell, Y. Park, K. Chondroudis und M. G. Kanatzidis, „Incorporation of A_2Q into HgQ and Dimensional Reduction to $A_2Hg_3Q_4$ and $A_2Hg_6Q_7$ (A = K, Rb, Cs; Q = S, Se). Access of Li Ions in $A_2Hg_6Q_7$ through Topotactic Ion-Exchange.“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 120, p. 124, 1998.
- [124] Y. Park und M. G. Kanatzidis, „Molten Salt Synthesis of Low-Dimensional Ternary Chalcogenides. Novel Structure Types in the K/Hg/Q System (Q = S, Se).“, *Chem. Mater.*, Bd. 2, p. 99, 1990.
- [125] M. G. M. Kanatzidis, „Alkali-Metal Polychalcogenides as Reagents and Solvents for the Synthesis of New Chalcogenide 395 Materials.“, *Chem. Mater.*, Bd. 2, p. 353, 1990.
- [126] M. A. Green, A. Ho-Baillie und H. J. Snaith, „The Emergence of Perovskite Solar Cells“, *Nat. Photonics* 2014, 8, 506, Bd. 8, p. 506, 2014.
- [127] M. Grätzel, „The Light and Shade of Perovskite Solar Cells“, *Nat. Mater.*, Bd. 13, p. 838, 2014.
- [128] R. Bube, „Photoelectric properties of semiconductors“, *Camebridge: Camebridge University Press*, 1992.
- [129] S. Hunklinger, „Festkörperphysik“, *München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH*, 2007.
- [130] W. Demtröder, „Experimentalphysik 2“, *Berlin Heidelberg New York: Springer*, 2006.
- [131] J. Auth, D. Genzow und K. Herrmann, „Photoelektrische Erscheinungen“, *Braunschweig: Vieweg*, 1977.
- [132] Bergmann und Schäfer, „Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6, Festkörperphysik“, *Berlin, New York: Walter de Gruyter*, 2005.
- [133] R. Bube, „Electronic properties of crystalline solids“, *New York: Academic Press*, 1974.
- [134] G. Lucovsky, „On the photoionization of deep impurity centers in semiconductors“, *Solid State Communications*, Bd. 3, p. 299, 1965.

- [135] H. B. Bebb und R. A. Chapman, „Application of quantum defect techniques to photoionization of impurities in semiconductors“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Bd. 28, p. 2087, 1967.
- [136] H. G. Grimmeiss und L. -A. Ledebro, „Photo-ionization of deep impurity levels in semiconductors with non-parabolic bands“, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Bd. 8, 1975.
- [137] J. W. Walker und C. T. Sah, „Spherical-Square-Well Defect-Potential Model for 1-MeV Electron Irradiated Defects in Silicon“, *Physical Review B*, Bd. 8, p. 5597, 1973.
- [138] H. B. DeVore, „Spectral distribution of photoconductivity“, *Physical Review*, Bd. 102, p. 86, 1956.
- [139] K. O. Klepp, „Darstellung und Kristallstruktur von $K_2Sn_2S_5$ und $K_2Sn_2Se_5$ “, *Z. Naturforsch*, Bd. 47, p. 197, 1992.
- [140] S. Imhof, A. Thränhardt, A. Chernikov, M. Koch, N. Köster, K. Kolata, S. Chatterjee, S. Koch, X. Li, S. Johnson, D. Beaton, T. Tiedje und O. Rubel, „Clustering effects in Ga(AsBi)“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 96, p. 131115, 2010.
- [141] J. Hafner, „Ab-initio simulations of materials using VASP: Density-functional theory and beyond“, *J. Comput. Chem.*, Bd. 29, p. 2044, 2008.
- [142] G. Kresse und J. Furthmüller, „Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set“, *Phys. Rev. B*, Bd. 54, p. 11169, 1996.
- [143] S. I. Boldish und W. B. White, „Optical Band Gaps of Selected Ternary Sulfide Minerals“, *Am. Mineral.*, Bd. 83, p. 865, 1998.
- [144] H. Nikol und A. Vogler, „A. Photoluminescence of Antimony(III) and Bismuth(III) Chloride Complexes in Solution“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 113, p. 8988, 1991.
- [145] B. Hoffmann und J. Ibers, „Porphyrinic Molecular Metals“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 16, p. 15, 1983.
- [146] A. D. Schwab, D. E. Smith, B. Bond-Watts, D. E. Johnston, J. Hone, A. T. Johnson, J. C. de Paula und W. F. Smith, „Photoconductivity of Self-Assembled Porphyrin Nanorods“, *Nano Lett.*, Bd. 4, p. 1261, 2004.
- [147] C. K. Riley, E. A. Muller, B. E. Feldman, M. Colin, C. M. Cross, K. L. Van Aken, D. E. Johnston, Y. Lu, A. T. Johnson, J. C. de Paula und W. F. Smith, „Effects of O₂, Xe, and Gating on the Photoconductivity and Persistent Photoconductivity of Porphyrin Nanorods“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 114, p. 19227, 2010.
- [148] B. Nath, W.-H. Li, J.-H. Huang, G.-E. Wang, Z.-h. Fu, M.-S. Yao und G. Xu, „New Azodioxy-Linked Porphyrin-Based Semiconductive Covalent Organic Framework with I₂ Doping-Enhanced Photoconductivity“, *CrystEngComm* 2016, 18, 4259– 4263, Bd. 18, p. 4259, 2016.
- [149] N. Leblanc, M. Allain, N. Mercier und L. Sanguinet, „Stable Photoinduced Separated Charge State in

Viologen Halometallates: Some Key Parameters“, *Cryst. Growth Des.*, Bd. 11, p. 2064, 2011.

- [150] N. Mercier, „The Templating Effect and Photochemistry of Viologens in Halometalate Hybrid Crystals“, *Eur. J. Inorg. Chem.*, Bd. 2013, p. 19, 2013.
- [151] S. Lippert, L. M. Schneider, D. Renaud, K. Kang, O. Ajayi, J. Kuhnert, M. Halbich, O. Abdulmunem, X. Lin, K. Hassoon, S. Edalati-Boostan, Y. Kin, W. Heimbrod, E. Yang, J. Hone und A. Rahimi-Iman, „Influence of the Substrate Material on the Optical Properties of Tungsten Diselenide Monolayers“, *2D Materials*, Bd. 4, p. 025045, 2017.
- [152] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao und J. Shan, „Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe₂“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 113, p. 026803, 2014.
- [153] Q. Cui, F. Ceballos, N. Kumar und H. Zhao, „Transient Absorption Microscopy of Monolayer and Bulk WSe₂“, *ACS Nano*, Bd. 8, p. 2970, 2014.
- [154] H. Li, J. Wu, X. Huang, G. Lu, J. Yang, X. Lu, Q. Xiong und H. Zhang, „Rapid and Reliable Thickness Identification of Two-Dimensional Nanosheets Using Optical Microscopy“, *ACS Nano*, Bd. 7, p. 10344–10353, 2013.
- [155] P. Tonndorf et al., „Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS₂, MoSe₂, and WSe₂“, *Opt. Exp.*, Bd. 21, p. 4908, 2013.
- [156] S. B. Desai, G. Seol, J. S. Kang, H. Fang, C. Battaglia, R. Kapadia, J. W. Ager, J. Guo und A. Javey, „Strain-Induced Indirect to Direct Bandgap Transition in Multilayer WSe₂“, *Nano Lett.*, Bd. 14, p. 4592–4597, 2014.
- [157] T. Yan, X. Qiao, X. Liu, P. Tan und X. Zhang, „Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe₂“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 105, p. 101901, 2014.
- [158] G. Wang, L. Bouet, D. Lagarde, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, X. Marie und B. Urbaszek, „Valley dynamics probed through charged and neutral exciton emission in monolayer WSe₂“, *Phys. Rev. B*, Bd. 90, p. 075413, 2014.
- [159] K. Ghosh und U. Singiseti, „Thermoelectric transport coefficients in mono-layer MoS₂ and WSe₂: Role of substrate, interface phonons, plasmon, and dynamic screening“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 118, p. 135711, 2015.
- [160] R. Zhang, V. Koutsos und R. Cheung, „Elastic properties of suspended multilayer WSe₂“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 108, p. 042104, 2016.
- [161] M. Chiu et al., „Spectroscopic Signatures for Interlayer Coupling in MoS₂-WSe₂ van der Waals Stacking“, *ACS Nano*, Bd. 8, p. 9649, 2014.

- [162] K. Hao et al., „Direct measurement of exciton valley coherence in monolayer WSe₂“, *Nat. Phys.*, Bd. 12, p. 277, 2016.
- [163] K. Kim et al., „Band Alignment in WSe₂ Graphene Heterostructures“, *ACS Nano*, Bd. 9, p. 4527, 2015.
- [164] K. L. Seyler et al., „Electrical Control of Second-Harmonic Generation in a WSe₂ Monolayer Transistor“, *Nat. Nanotech.*, Bd. 10, p. 407, 2015.
- [165] M. Massicotte, P. Schmidt, F. Vialla, K. Watanabe, T. Taniguchi, K. J. Tielrooij und F. H. L. Koppens, „Photo-thermionic effect in vertical graphene heterostructures“, *Nat. Comms*, Bd. 7, p. 12174, 2016.
- [166] A. M. Jones et al., „Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe₂“, *Nat. Nanotech.*, Bd. 8, p. 634, 2013.
- [167] Y. You, X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman und T. F. Heinz, „Observation of biexcitons in monolayer WSe₂“, *Nat. Phys.*, Bd. 11, p. 477, 2015.
- [168] X. X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao und T. F. Heinz, „Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe₂“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 115, p. 257403, 2015.
- [169] K. Xu, Z. Wang, X. Du, M. Safdar, Jiang, C. und J. He, „Atomic-layer triangular WSe₂ sheets: synthesis and layer-dependent photoluminescence property“, *Nanotechnology*, Bd. 24, p. 1, 2013.
- [170] K. He, C. Poole, K. F. Mak und J. Shan, „Experimental Demonstration of Continuous Electronic Structure Tuning via Strain in Atomically Thin MoS₂“, *Nano Lett.*, Bd. 13, p. 2931, 2013.
- [171] R. Frindt, „The Optical Properties of Single Crystals of WSe₂ and MoTe₂“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 24, p. 1107, 1963.
- [172] Y. Yu, Y. Yu, C. Xu, Y.-Q. Cai, L. Su, Y. Zhang, Y.-W. Zhang, K. Gundogdu und L. Cao, „Engineering Substrate Interactions for High Luminescence Efficiency of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers“, *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 26, p. 4733, 2016.
- [173] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov und T. F. Heinz, „Probing Interlayer Interactions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures by Optical Spectroscopy: MoS₂/WS₂ and MoSe₂/WSe₂“, *Nano Lett.*, Bd. 15, pp. 486-491, 2015.
- [174] D. Kleinman und R. Miller, „Band-Gap Renormalization in Semiconductor Quantum Wells Containing Carriers“, *Phys. Rev. B*, Bd. 32, p. 2266, 1985.
- [175] A. Chernikov, C. Ruppert, H. M. Hill, A. F. Rigosi und T. F. Heinz, „Population inversion and giant bandgap renormalization in atomically thin WS₂ layers“, *Nat. Photonics*, Bd. 9, p. 4664, 2015.
- [176] C. E. Mortimer und U. Müller, „Chemie, Das Basiswissen der Chemie“, *Stuttgart: Georg Thieme Verlag*,

2001.

- [177] W. Fischer, „A second note on the term "chalcogen"“, *J. Chem.*, Bd. 78, p. 1333, 2001.
- [178] W. Jensen, „A note on the term "chalcogen"“, *J. Chem.*, Bd. 74, p. 1063, 1997.
- [179] M. Kastner, „Bonding bands, lone-pair bands, and impurity states in chalcogenide semiconductors“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 37, p. 355, 1972.
- [180] M. Chhowalla, H. Shin, G. Eda, L. Li, K. Loh und H. Zhang, „The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets“, *Nat. Chem.*, Bd. 5, p. 263, 2013.
- [181] J. Wilson und A. Yoffe, „The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties“, *Adv. Phys.*, Bd. 18, p. 193, 1969.
- [182] B. Lemke und D. Haneman, „Dangling bonds on silicon“, *Phys. Rev. B*, Bd. 17, p. 1893, 1978.
- [183] IUPAC, „Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")“, 2nd. ed., p. 7, 1997.
- [184] A. K. Geim und I. V. Grigorieva, „Van der Waals heterostructures.“, *Nature*, Bd. 499, Nr. 7459, pp. 419-42, 2013.
- [185] C. Janisch, Y. Wang, D. Ma, N. Mehta, A. L. Elías, N. Perea-López, M. Terrones, V. Crespi und Z. Liua, „Extraordinary Second Harmonic Generation in Tungsten Disulfide Monolayers“, *Scientific reports*, Bd. 4, 2014.
- [186] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, E. Wang, B. Liu und J. Feng, „Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide“, *Nat. Commun.*, Bd. 3, p. 887, 2013.
- [187] J. Brivio, D. Alexander und A. Kis, „Ripples and layers on ultrathin MoS₂ membranes“, *Nano Lett.*, Bd. 11, p. 5148, 2011.
- [188] I. Kolobov und J. Tominaga, „Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides“, *Springer*, 2016.
- [189] S. Sandoval, D. Yang, R. Frindt und J. Irwin, „Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS₂“, *Phys. Rev. B*, Bd. 44, p. 3955, 1991.
- [190] M. Py und R. Haering, „Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS₂ and related compounds“, *Can. J. Phys.*, Bd. 61, p. 76, 1983.
- [191] M. Kertesz und R. Hoffmann, „Octahedral vs. trigonal-prismatic coordination and clustering in transition-metal dichalcogenides“, *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 106, p. 3453, 1984.

- [192] P. Batson, „Atomic and electronic structure of a dissociated 60° misfit dislocation in $\text{GeSi}(1-x)$ “, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 83, p. 4409, 1999.
- [193] Y. Hajati, T. Blom, S. Jafri, S. Haldar, S. Bhandray, M. Shoushtari, O. Eriksson, B. Sanyal und K. Leifer, „Improved gas sensing activity in structurally defected bilayer graphene“, *Nanotechnology*, Bd. 23, p. 505501, 2012.
- [194] J. Warner, E. Margine, M. Mukai, A. Robertson, F. Giustino und A. Kirkland, „Dislocation-driven deformations in graphen“, *Science*, Bd. 337, p. 209, 2012.
- [195] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P. Ajayan, B. Yakobson und J. Idrobo, „Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide“, *Nano Lett.*, Bd. 106, p. 173106, 2012.
- [196] K. Dolui, I. Rungger, C. Pemmaralu und S. Sanvito, „Possible doping strategies for MoS_2 monolayers: an ab initio study“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, p. 075420, 2013.
- [197] Q. Yue, Z. Shao, S. Chang und J. Li, „Adsorption of Gas molecules on monolayer MoS_2 and effects of applied electric field“, *Nanoscale Res. Lett.*, Bd. 8, p. 425, 2013.
- [198] R. Frindt, „Single crystals of MoS_2 several molecular layers thick“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 37, p. 1928, 1966.
- [199] S. Bertolazzi, J. Brivio und A. Kis, „Stretching and breaking of ultrathin MoS_2 “, *ACS Nano*, Bd. 5, p. 9703, 2011.
- [200] A. Castellanos-Gomez, M.-. Poot, G. Stelle, H. v. d. Zant, N. Agrait und G. Rubio-Bollinger, „Mechanical properties of freely suspended semiconducting graphene-like layers based on MoS_2 “, *Nanoscale Res. Lett.*, Bd. 7, p. 1, 2012.
- [201] J. Li, N. Medhekar und V. Shenoy, „Bonding charge density and ultimate strength of monolayer transition metal dichalcogenides“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 117, p. 15842, 2013.
- [202] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H. Hill, A. v. d. Zamde, D. Chenet, E. Shih, J. Hone und T. F. Heinz, „Measurement of the optimal dielectric function of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 and WSe_2 “, *Phys. Rev. B*, Bd. 90, p. 205422, 2014.
- [203] H. Liu, C. Shen, S. Su, C. Hsu, M. Li und L. Li, „Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides probed by spectroscopic ellipsometry“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 105, p. 201905, 2014.
- [204] G. Liu, D. Xiao, Y. Yao, X. Xu und W. Yao, „Electronic structures and theoretical modeling of two-dimensional group-VIB transition metal dichalcogenides“, *Chem. Soc. Rev.*, Bd. 44, p. 2643, 2015.
- [205] K. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan und T. F. Heinz, „Atomically thin MoS_2 : a new direct-gap semiconductor“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 105, p. 136805, 2010.

- [206] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C. Cim, G. Galli und F. Wang, „Emerging photoluminescence in monolayer MoS“, *Nano Lett.*, Bd. 10, p. 1271, 2010.
- [207] T. Li und G. Galli, „Electronic properties of MoS₂ nanoparticles“, *J. Phys. Chem. C*, Bd. 111, p. 16192, 2007.
- [208] E. Cappelluti, R. Roldán, J. Silva-Guillén, P. Ordejón und F. Guinea, „Tight-binding model and direct-gap/indirect-gap transition in single-layer and multilayer MoS₂“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, p. 075409, 2013.
- [209] L. Mattheiss, „Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds“, *Phys. Rev. B*, Bd. 8, p. 3719, 1973.
- [210] R. Roldán, J. Silva-Guillén, M. López-Sancho, F. Guinea, E. Cappelluti und P. Ordejón, „Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX (M = Mo, W and X = S, Se)“, *Ann. Phys.*, Bd. 526, p. 347, 2014.
- [211] E. Kadantsev und P. Hawrylak, „Electronic structure of a single MoS₂ monolayer“, *Solid State Commun*, Bd. 152, p. 909, 2012.
- [212] Z. Zhu, Y. Cheng und U. Schwingenschlögl, „Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors“, *Phys. Rev. B*, Bd. 84, p. 153402, 2011.
- [213] H. Zeng, G. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, X. Chen, W. Yao und X. Cui, „Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides“, *Sci. Rep.*, Bd. 3, 2013.
- [214] Z. Gong, G. Liu, H. Yu, D. Xiao, X. Cui, X. Xu und W. Yao, „Magnetoelectric effects and valley-controlled spin quantum gates in transition metal dichalcogenides bilayers“, *Nat. Commun.*, Bd. 4, 2013.
- [215] D. Xiao, G. Liu, W. Feng, X. Xu und W. Yao, „Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS and other group-VI dichalcogenides“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 108, p. 196802, 2012.
- [216] C. Chang, X. Fam, S. Lin und J. Kuo, „Orbital analysis of electronic structure and phonon dispersion in MoS, MoSe, WS, and WSe monolayers under strain“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, p. 195420, 2013.
- [217] P. Johari und V. Shenoy, „Tuning the electronic properties of semiconducting transition metal dichalcogenides by applying mechanical strains“, *ACS Nano*, Bd. 6, p. 5449, 2012.
- [218] W. Zhao, R. Ribeiro und G. Eda, „Electronic structure and optical signatures of semiconducting transition metal dichalcogenide nanosheets“, *Acc. Chem. Res.*, Bd. 48, p. 91, 2015.
- [219] M. Mott, E. Davis und S. Stritt, „States in the gap and recombination in amorphous semiconductors“, *Philos. Mag.*, Bd. 32, p. 961, 1975.

- [220] R. Street, T. Searle und I. Austin, „The photoluminescence properties of glasses in the As-Se system“, *Philos. Mag*, Bd. 30, p. 1181, 1974.
- [221] L. Britnell, R. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. Belle, A. Mishchenko, Y. Kim, R. Gorbachev, T. Georgiou et al., „Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films.“, *Science*, Bd. 340, p. 1311, 2013.
- [222] M. Bernardi, M. Palummo und J. Grossman, „Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials“, *Nano Lett.*, Bd. 13, p. 3664, 2013.
- [223] C. Klingshirn, „Semiconductor Optics“, *Berlin Heidelberg New York: Springer*, 2007.
- [224] C. Ruppert, O. Aslan und T.F. Heinz, „Optical properties and band gap of single-and few-layer MoTe crystals“, *Nano Lett.*, Bd. 14, p. 6231, 2014.
- [225] W. Zhao, Z. Ghorannevis, L. Chu, M. Toh, C. Kloc, P. Tan und G. Eda, „Evolution of electronic structure in atomically thin sheets of WS and WSe“, *ACS Nano*, Bd. 7, p. 791, 2012.
- [226] H. Gutiérrez, N. Perea-López, A. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V. Crespi, H. Terrones und M. Terrones, „Extraordinary room-temperature photoluminescence in triangular WS monolayers“, *Nano Lett.*, Bd. 13, p. 3447, 2013.
- [227] S. Mouri, Y. Miyauchi und K. Matsuda, „Tunable photoluminescence of monolayer MoS via chemical doping“, *Nano Lett.*, Bd. 13, p. 5944, 2013.
- [228] Y. Li, Z. Qi, M. Liu, Y. Wang, X. Cheng, G. Zhang und L. Sheng, „Photoluminescence of monolayer MoS on LaAlO and SrTiO substrates“, *Nanoscale*, Bd. 6, p. 15248, 2014.
- [229] K. Mak, K. He, C. Lee, G. Lee, J. Hone, T. Heinz und J. Shan, „Tightly bound trions in monolayer MoS“, *Nat. Mater.*, Bd. 12, p. 207, 2013.
- [230] N. Scheuschner, O. Ochedowski, A. Kaulitz, R. Gillen, M. Schleberger und J. Maultzsch, „Photoluminescence of freestanding single-and few-layer MoS“, *Phys. Rev. B*, Bd. 89, p. 125406, 2014.
- [231] R. Knox, „Theory of Excitons“, vol. 5, *New York: Academic Press*, 1963.
- [232] A. Thilagam, „Exciton complexes in low dimensional transition metal dichalcogenides“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 116, p. 053523, 2014.
- [233] A. Ramirez-Torres, V. Turkowski und T. Rahman, „Time-dependent density-matrix functional theory for trion excitations: application to monolayer MoS and other transition-metal dichalcogenides“, *Phys. Rev. B*, Bd. 90, p. 085419, 2014.
- [234] X. He, „Excitons in anisotropic solids: the model of fractional-dimensional space“, *Phys. Rev. B*, Bd. 43,

p. 2063, 1991.

- [235] A. Mitoglu, P. Plochocka, Á. G. d. Aguilá, P. Christianen, G. Deligeorgis, S. Anghel, L. Kulyuk und D. Maude, „Optical investigation of monolayer and bulk tungsten diselenide (WSe₂) in high magnetic fields“, *Nano Lett.*, Bd. 15, p. 4387, 2015.
- [236] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. Burak Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen und T. F. Heinz, „Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS₂“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 113, p. 076802, 2014.
- [237] T. Berkelbach, M. Hybertsen und D. Reichman, „Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, p. 045318, 2013.
- [238] J. Feng, X. Qian, C. Huang und J. Li, „Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel“, *Nat. Photon.*, Bd. 6, p. 866, 2012.
- [239] D. Qiu, F. d. Jornada und S. Louie, „Optical spectrum of MoS₂: many-body effects and diversity of exciton states“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 111, p. 216805, 2013.
- [240] T. Cheiwchanamangij und W. Lambrecht, „Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS₂“, *Phys. Rev. B*, Bd. 85, p. 205302, 2012.
- [241] G. Scholes und G. Rumbles, „Excitons in nanoscale systems“, *Nat. Mater.*, Bd. 5, p. 683, 2006.
- [242] A. Ramasubramaniam, „Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides“, *Phys. Rev. B*, Bd. 86, p. 115409, 2012.
- [243] B. Evans und P. Young, „Exciton spectra in thin crystals: the diamagnetic effect“, *Proc. Phys. Soc.*, Bd. 91, p. 475, 1967.
- [244] A. Beal, J. Knights und W. Liang, „Transmission spectra of some transition metal dichalcogenides. II. Group-VIA: trigonal prismatic coordination“, *J Phys. C*, Bd. 5, p. 3540, 1972.
- [245] Z. Ye, T. Cao, K. O’Brien, H. Zhu, X. Yin, Y. Wang, S. Louie und X. Zhang, „Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide“, *Nature*, Bd. 513, p. 214, 2014.
- [246] A. Arora, K. Nogajewski, M. Molas, M. Koperski und M. Potemski, „Exciton band structure in layered MoSe₂: from a monolayer to the bulk limit“, *Nanoscale*, Bd. 7, p. 20769, 2015.
- [247] K. Kośmider und J. Fernandez-Rossier, „Electronic properties of the MoS₂-WS₂ heterojunction“, *Phys. Rev. B*, Bd. 87, p. 075451, 2013.
- [248] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. Drummond und V. Falko, „kp theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors“, *2D Mater.*, Bd. 2, p. 022001, 2015.

- [249] G. Liu, W. Shan, Y. Yao, W. Yao und D. Xiao, „Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, p. 085433, 2013.
- [250] S. Sim, J. Park, J. Song, C. In, Y. Lee, H. Kim und H. Choi, „Exciton dynamics in atomically thin MoS : interexcitonic interaction and broadening kinetics“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, p. 075434, 2013.
- [251] T. Korn, S. Heydrich, M. Hirmer, J. Schmutzler und C. Schüller, „Low-temperature photocarrier dynamics in monolayer MoS₂“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 99, p. 102109, 2011.
- [252] H. Shi, R. Yan, S. Bertolazzi, J. Brivio, B. Gao, A. Kis, D. Jena, H. Xing und L. Huang, „Exciton dynamics in suspended monolayer and few-layer MoS 2D crystals“, *ACS Nano*, Bd. 7, p. 1072, 2013.
- [253] G. Wang, X. Marie, L. Bouet, M. Vidal, A. Balocchi, T. Amand, D. Lagarde und B. Urbaszek, „Exciton dynamics in WSe₂ bilayers“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 105, p. 182105, 2014.
- [254] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang und H. Zhao, „Exciton-exciton annihilation in MoSe₂ monolayers“, *Phys. Rev. B*, Bd. 89, p. 125427, 2014.
- [255] D. Sun, Y. Rao, G. Reider, G. Chen, Y. You, L. Brézin, A. Harutyunyan und T. Heinz, „Observation of rapid exciton-exciton annihilation in monolayer molybdenum disulfide“, *Nano Lett.*, Bd. 14, p. 5625, 2014.
- [256] S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Toh, W. Zhao, G. Eda und K. Matsuda, „ Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe₂ arising from diffusion-assisted exciton exciton annihilation“, *Phys. Rev. B*, Bd. 90, p. 155449, 2014.
- [257] M. Shin, D. Kim und D. Lim, „Photoluminescence saturation and exciton decay dynamics in transition metal dichalcogenide monolayers“, *J. Korean Phys. Soc*, Bd. 65, p. 2077, 2014.
- [258] C. Daniel, L. M. Herz, C. Silva, F. J. M. Hoebe, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning und E. W. Meijer, „ Exciton bimolecular annihilation dynamics in supramolecular nanostructures of conjugated oligomers“, *Phys. Rev. B*, Bd. 68, p. 235212, 2003.
- [259] K. Kheng, R. Cox, M. d’Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar und S. Tatarenko, „Observation of negatively charged excitons X in semiconductor quantum wells“, *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 71, p. 1752, 1993.
- [260] X. Xu, W. Yao, D. Xiao und T. Heinz, „Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides.“, *Nat. Phys.*, Bd. 10, p. 343, 2014.
- [261] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao und X. Cui, „Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping“, *Nat. Nanotech.*, Bd. 7, p. 490, 2012.
- [262] K. Mak, K. He, J. Shan und T. Heinz, „Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical

helicity“, *Nat. Nanotech.* , Bd. 7, p. 494, 2012.

- [263] G. Kioseoglou, A. Hanbicki, M. Currie, A. Friedman, D. Gunlycke und B. Jonker, „Valley polarization and intervalley scattering in monolayer MoS₂“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 101, p. 221907, 2012.
- [264] M. Dyakonov, „Introduction to spin physics in semiconductors“, *Phys. E*, Bd. 35, p. 246, 2006.
- [265] F. Meier und B. Zakharchenya, „Optical Orientation“, *Amsterdam: Elsevier*, 2012.
- [266] G. Sallen, L. Bouet, X. Marie, G. Wang, C. Zhu, W. Han, Y. Lu, P. Tan, T. Amand. B. Liu und B. Urbaszek, „Robust optical emission polarization in MoS₂ monolayers through selective valley excitation“, *Phys. Rev. B* , Bd. 86, p. 081301, 2012.
- [267] A. Jones, H. Yu, J. Ross, P. Klement, N. Ghimire, J. Yan, D. Mandrus, W. Yao und X. Xu, „Spin-layer locking effects in optical orientation of exciton spin in bilayer WSe₂“, *Nat. Phys.* , Bd. 10, p. 130, 2014.
- [268] M. K. L. Man, S. Deckoff-Jones, A. Winchester, G. Shi, G. Gupta, A. D. Mohite, S. Kar, E. Kioupakis, S. Talapatra und K. M. Dani, „Protecting the properties of monolayer MoS₂ on silicon based substrates with an atomically thin buffer“, *Scientific Reports*, Bd. 6, p. 20890, 2016.
- [269] T. Pham, A. Gibb, Z. Li, S. Gilbert, C. Song, S. Louie und A. Zettl, „Formation and Dynamics of Electron-Irradiation-Induced Defects in Hexagonal Boron Nitride at Elevated Temperatures“, *NANO Letters*, Bd. 16, pp. 7142-7147, 2016.
- [270] L. Gao, F. Lemarchand und M. Lequime, „Refractive index determination of SiO₂ layer in the UV/Vis/NIR range: spectrophotometric reverse engineering on single and bi-layer designs“, *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, Bd. 8, p. 13010, 2013.
- [271] P. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall und E. A. Pascoe, „Lattice Infrared Spectra of Boron Nitride and Boron Monophosphide“, *Phys. Rev.*, Bd. 155, p. 1039, 1967.
- [272] I. Malitson und M. Dodge, „Refractive Index and Birefringence of Synthetic Sapphire“, *J. Opt. Soc. Am.*, Bd. 62, p. 1405A, 1972.
- [273] M. J. Dodge, „Refractive properties of magnesium fluoride“, *Appl. Optics* , Bd. 23, p. 12, 1984.
- [274] H. R. Philipp, „Optical properties of silicon nitride“, *J. Electrochim. Soc.*, Bd. 120, p. 295, 1973.
- [275] G. Rubio-Bollinger, R. Guerrero, D. P. de Lara, J. Quereda, L. Vaquero-Garzon, N. Agraït, R. Bratschitsch und A. Castellanos-Gomez, „Enhanced Visibility of MoS₂, MoSe₂, WSe₂ and Black-Phosphorus: Making Optical Identification of 2D Semiconductors Easier“, *Electronics*, Bd. 4, pp. 847-856, 2015.
- [276] A. Castellanos-Gomez, M. Buscema, H. S. J. van der Zant und G. Steele, „Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping“, *2D Materials*, Bd. 1, p. 011002, 2014.

- [277] Y. Huang, E. Sutter, N. N. Shi, J. Zheng, T. Yang, D. Englund, H.-J. Gao und P. Sutter, „Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials“, *ACS Nano*, Bd. 9, p. 10612–10620, 2015.
- [278] T. Godde, D. Schmidt, J. Schmutzler, M. Aßmann, J. Debus, F. Withers, E. M. Alexeev, O. D. Pozo-Zamudio, O. V. Skrypka, K. S. Novoselov, M. Bayer und A. I. Tartakovskii, „Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe₂ and WSe₂: Effect of localization“, *Phys. Rev. B*, Bd. 94, p. 165301, 2016.
- [279] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, T. Takenobu und L.-J. Li, „Large-Area Synthesis of Highly Crystalline WSe₂ Monolayers and Device Applications“, *ACS Nano*., Bd. 8, p. 923–930, 2014.
- [280] N. Morell, A. Reserbat-Plantey, I. Tsioutsios, K. G. Schädler, F. Dubin, F. H. L. Koppens und A. Bachtold, „High Quality Factor Mechanical Resonators Based on WSe₂ Monolayers“, *Nano Lett.*, Bd. 16, p. 5102–5108, 2016.
- [281] S. El-Mahalawy und B. Evans, „The thermal expansion of 2H-MoS₂, 2H-MoSe₂ and 2H-WSe₂ between 20 and 800° C“, *Journal of Applied Crystallography*, Bd. 9, p. 403–406, 1976.
- [282] R. Murray und B. Evans, „The thermal expansion of 2H-MoS₂ and 2H-WSe₂ between 10 and 320 K“, *Journal of Applied Crystallography*, Bd. 12, p. 312–315, 1979.
- [283] L. Su, Y. Yu, L. Cao und Y. Zhang, „Effects of substrate type and material-substrate bonding on high-temperature behavior of monolayer WS₂“, *Nano Res.*, Bd. 8, pp. 2686-2697, 2015.
- [284] A. A. Mitioglu, K. Galkowski, A. Surrente, L. Klotkowski, D. Dumcenco, A. Kis, D. K. Maude und P. Plochocka, „Magnetoexcitons in large area CVD-grown monolayer MoS₂ and MoSe₂ on sapphire“, *Physical review B*, Bd. 93, p. 165412, 2016.
- [285] J. Huang, T. Hoang und M. H. Mikkelsen, „Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe₂“, *Scientific Reports*, Bd. 6, p. 22414, 2016.
- [286] A. Stier, N. Wilson, G. Clark, X. Xu und S. Crooker, „Probing the Influence of Dielectric Environment on Excitons in Monolayer WSe₂: Insight from High Magnetic Fields“, *Nano Lett.*, Bd. 11, p. 7054, 2016.
- [287] S. Desai, G. Seol, J. Kang, H. Fang, C. Battaglia, R. Kapadia, J. Ager, J. Guo und A. Javey, „Strain-Induced Indirect to Direct Bandgap Transition in Multilayer WSe₂“, *Nano Lett.*, Bd. 15, p. 4592, 2014.
- [288] I. Brener, M. Olszakier, E. Cohen, E. Ehrenfreund, A. Ron und L. Pfeiffer, „Particle localization and phonon sidebands in GaAs/Al_xGa_{1-x}As multiple quantum wells“, *Phys. Rev.*, Bd. 46, p. 7927, 1992.
- [289] C. Ruppert, A. Chernikov, H. M. Hill, A. F. Rigosiand und T. F. Heinz, „The Role of Electronic and Phononic Excitation in the Optical Response of Monolayer WS₂ after Ultrafast Excitation“, *Nano Lett.*, Bd. 17, p. 644, 2017.

7. Eigene Veröffentlichungen

7.1 Akzeptierte Paper

- [1] S. Lippert, L. M. Schneider, D. Renaud, K. N. Kang, O. Ajayi, M.-U. Halbach, O. M. Abdulmunem, X. Lin, J. Kuhnert, K. Hassoon, S. Edalati-Boostan, Y. D. Kim, W. Heimbrod, E.-H. Yang, J. C. Hone, and A. Rahimi-Iman, "Influence of the Substrate Material on the Optical Properties of Tungsten Diselenide Monolayers", *2D Mater.*, **4**, 025045 (2017).
- [2] L. M. Schneider¹, S. Lippert, J. Kuhnert, O. Ajayi, D. Renaud, S. Firoozabadi, Q. Ngo, G. Rui, Y. D. Kim, W. Heimbrod, J. C. Hone, and A. Rahimi-Iman, "The influence of the environment on monolayer tungsten diselenide photoluminescence", *NANOSO*, *in press* (2017)
- [3] K. Broch, M. Gerhard, M. Halbach, S. Lippert, V. Belova, M. Koch and F. Schreiber, "Time-resolved photoluminescence spectroscopy of charge transfer states in blends of pentacene and perfluoropentacene", *Phys. Stat. Sol. PRL*, 1700064 (2017)
- [4] B. Wagner, N. Dehnhardt, M. Schmid, B. P. Klein, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Zugermeier, J. M. Gottfried, S. Lippert, M. Halbach, A. Rahimi-Iman und J. Heine, "Color Change Effect in an Organic-Inorganic Hybrid Material Based on a Porphyrin Diacid," *J. Phys. Chem. C*, **120**, 28363 (2016).
- [5] B. Scheibe, S. Lippert, S. S. Rudel, M. R. Buchner, O. Burghaus, C. Pietzonka, M. Koch, A. J. Karttunen, F. Kraus, "NOUF₆ Revisited: A Comprehensive Study of a Hexafluoridouranate(V) Salt", *Chem. Eur. J.*, **22**, 12145 (2016)
- [6] D. Jahn, S. Lippert, M. Bisi, L. Oberto, J.C. Balzer and M. Koch, "On the Influence of Delay Line Uncertainty in THz Time-Domain Spectroscopy", *J. Infrared milli Terahertz Waves*, **37**, 051908 (2016)
- [7] G. Thiele, S. Lippert, F. Fahrnbauer, P. Bron, O. Oeckler, A. Rahimi-Iman, M. Koch, B. Roling und S. Dehnen, "K₂Hg₂Se₃: Large-Scale Synthesis of a Photoconductor Material Prototype with a Columnar Polyanionic Substructure," *Chemistry of Materials*, **27**, 4114 (2015).
- [8] M. J. Drexler, R. Woscholski, S. Lippert, W. Stolz, A. Rahimi-Iman, and M. Koch, "Disturbing the coherent dynamics of an excitonic polarization with strong terahertz fields", *Phys. Rev. B*, **90**, 195304 (2014)
- [9] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch und S. Dehnen, "Changes in the Structural Dimensionality of Selenidostannates in Ionic Liquids: Formation, Structures, Stability, and Photoconductivity," *Chem. Eur. J.*, **19**, 8806 (2013).

7.2 Paper in Bearbeitung

- [10] G. Thiele, P. Bron, S. Lippert, O. Oeckler, M. Koch, B. Roling, S. Dehnen, "K₂Hg₂Te₃ – Straightforward, Large-Scale, Mercury-Flux Synthesis of a Small Band Gap Photoconducting Material", *in preparation*

8. Wissenschaftlicher Werdegang

seit Jan 2012 **Doktorand am Fachbereich Physik**

Philipps-Universität, Marburg

Arbeitsgruppe Experimentelle Halbleiterphysik und Terahertz-Systemtechnik unter der Betreuung von Prof. Dr. Martin Koch

Thema der Doktorarbeit: „Optische Spektroskopie an Chalkogeniden und Porphyrinen“

Jan 2012 – Dez 2016 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin**

Philipps-Universität, Marburg

Arbeitsgruppe experimentelle Halbleiterphysik und Terahertz-Systemtechnik

- Photostromspektroskopie an organischen und anorganischen Materialien, Vier-Wellen-Mischexperimente
- Photolumineszenzspektroskopie an WSe₂ Monolagen
- Kooperation mit Arbeitsgruppen der anorganischen Chemie
- Organisation einer Konferenz
- Fachliche und arbeitsorganisatorische Betreuung (Lehramts- und Masterstudierenden)
- Betreuung der Pharmazeuten- und Physikerpraktika
- Homepage der Arbeitsgruppe gestaltet und betreut

Dez 2013 – Feb 2014 **Stipendiat/ Auslandsaufenthalt**

Instituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM), Turin/ Italien
im Rahmen des Projekts EMRP THz Security

- Mitarbeit an der Optimierung eines Terahertz-Systems hinsichtlich Stabilität und Leistung

Okt 2006 – Dez 2011 **Studium der Physik**

Philipps-Universität, Marburg

Abschluss: Diplom Physikerin

Thema der Diplomarbeit „Weitergehende Untersuchungen von dielektrischen Mixturen im Terahertzbereich“

9. Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Philipps-Universität Marburg entstanden. Alle präsentierten Ergebnisse wurden durch die Mithilfe und Beiträge vieler anderer ermöglicht.

Ein herzliches Dankeschön gilt zuerst meinem Doktorvater Prof. Dr. Martin Koch, der mich seit meiner Diplomarbeit durch fachliche Unterstützung und wegweisende Diskussionen begleitet hat. Auch hatten wir einige lustige und entspannte Abende zum Beispiel auf unserer Gruppenfahrt nach Elba.

Ebenfalls möchte ich mich bei Prof. Dr. Stefanie Dehnen für die Übernahme der Zweitkorrektur meiner Arbeit wie auch die enge Zusammenarbeit mit ihrer Gruppe bedanken. Bei Prof. Dr. Florian Gebhard bedanke ich mich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein weiteres großes Dankeschön gilt Teamleiter Dr. Arash Rahimi-Iman, der einen besonders großen Anteil an der Entstehung des 3. Kapitels dieser Arbeit hat. Er hat sowohl für die Probenmaterialien, die Versuchsgestaltung, wie auch in fachlichen Diskussionen und bei der daraus entstandenen Veröffentlichung gute Hilfe und Unterstützung geleistet.

Des Weiteren möchte ich Dr. Alexej Chernikov und Dr. Benjamin Ewers für die Starthilfe bei der Etablierung des Photostrom-Messplatzes danken. Auch Dr. Gunther Urbasch gilt mein Dank, da er besonders beim Korrekturlesen von Texten eine große Unterstützung war.

Ohne die enge Zusammenarbeit mit Dr. Günther Thiele, Dr. Philipp Bron, Dr. Johanna Heinen, Bettina Wagner und Dr. Yumei Lin, die mich mit Materialien aus der anorganischen Chemie versorgt haben, wäre die vorliegende Arbeit nicht möglich gewesen. Besonders Dr. Günther Thiele danke ich nicht nur für die enge Zusammenarbeit, sondern auch für einige sehr lustige Abende.

Die enge Zusammenarbeit mit Maximilian Schneider, Marc-Uwe Halbich und Jan Kuhnert hat zur Entstehung der Ergebnisse an 2D Materialien beigetragen. Ich danke euch für viele lustige und produktive Stunden im Labor und vielen langen Abenden beim Datenauswerten. Auch das Schreiben der Veröffentlichungen mit anschließenden Weihnachtsmarktsbesuchen sollen hier erwähnt werden. Dylan Renaud danke ich für die Herstellung von Monolagen auf unterschiedlichen Substraten. Ein weiterer Dank gilt Dr. Oday Abdulmunem und Dr. Xing Lin für die Mitarbeit an dem μ PL-Aufbau.

Das erste Mal in meinem Leben habe ich ein Optik Labor während meiner Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Martin Koch betreten. Für die Einführung in die experimentelle Vorgehensweise in diesem Umfeld und das Arbeiten im Labor möchte ich meinem damaligen Betreuer Dr. Matthias Wichmann danken. Zu dieser Zeit war mein Bürokollege Dr. Marco Reuter, dem ich hier danken möchte. Außerdem danke ich aus dieser Zeit noch Dr. Christian Jansen, Dr. Maik Schelle, Dr. Bernd Heinen, Michael Schwerdtfeger, Dr. Steffen Schumann, Dr. Christoph Möller, Dr. Ole Peters, Kristian Altmann, Dr. Thorsten Probst, Dr. Matthias Stecher, Dr. Steffen Witzke, Dr. Nico Vieweg und Dr. Benedikt Scherger, die mir einen einfachen Einstieg in die Arbeitsgruppe ermöglicht haben und mit stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Nach meiner Diplomarbeit bin ich in der Gruppe von Martin Koch geblieben, habe jedoch von den Lahnbergen an den Renthof gewechselt. Auch hier haben mich etliche Kollegen begleitet. Am Renthof

wurde ich ebenfalls freundlich in Empfang genommen und stets fachlich unterstützt. Hierfür möchte ich mich bei Dr. Ronja Woscholski und Dr. Michael Drexler bedanken, besonders auch für die Zusammenarbeit beim Vier-Wellen-Mischen. Dr. Marina Gerhard, Marc-Uwe Halbich, Dimitri Kalincev, Dr. Martin Wiemer, Dr. Khaled Shakfa, Dr. Dalia Al-Nakdali und Dr. Alexey Chenikov danke ich für die stets produktive, aber auch immer lustige Zeit als meine Bürokollegen. Mein besonderer Dank gilt hierbei Dr. Marina Gerhard, mit der ich sowohl gut im Labor zusammengearbeitet habe wie auch sonst eine sehr schöne Zeit hatte. Außerdem danke ich aus dieser Zeit noch Dr. Norman Born, Dr. Ajanth Velauthapillai, Dr. Fan Zhang, Max Vaupel, Jonas Quante, Dr. Benjamin Ewers, Dr. Ralf Gente, Christian Lammers, Markus Stein und Philipp-Hendrik Richter, die mich auf meinem Weg am Renthof begleitet haben und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Während meiner Doktorandenzeit habe ich zwei Studenten betreut, die während ihrer Zeit bei mir immer großen Einsatz gezeigt haben. Mein Dank hierfür gilt Marc-Uwe Halbich und Lukas Engel.

Die vorliegende Arbeit würde ohne die vielen Korrekturleser und –leserinnen anders aussehen. Ronja Woscholski, Bernd Heinen, Marina Gerhard, Claudia Goy, Konrad Koch und Maximilian Schneider danke ich für ihren großen Einsatz.

Während meiner Zeit an der Philipps-Universität Marburg bin ich auf vielfältige Weise in Kontakt mit der Verwaltung gekommen. Für die immer schnelle Abwicklung aller Probleme und die stetige Unterstützung danke ich Maya Strobel und Anne Ehlers. Ohne die Unterstützung von Rüdiger Rink, der Mechanikwerkstatt am Fachbereich und der Elektronikwerkstatt am Fachbereich wäre die Lösung vieler technischer Schwierigkeiten nicht möglich gewesen. Ein großes Dankeschön dafür.

Innerhalb meiner Zeit als Doktorand gab es noch eine Vielzahl an weiteren Kollegen und Kolleginnen, die mein Forschungsumfeld indirekt geprägt haben und somit ebenfalls einen Beitrag zu den Ergebnissen geliefert haben. Ich danke allen Mitgliedern und Ehemaligen der Arbeitsgruppe Experimentelle Halbleiterphysik.

Zum Schluss möchte ich noch meinen Eltern und meinem Bruder danken, die mich stets unterstützt haben und mich auf meinem Weg bis hier her begleitet haben. Der größte Dank gilt Konrad Koch, der mir immer den Rücken freigehalten hat und mir stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Für deine Unterstützung und deinen Zuspruch danke ich dir. Ohne euch wäre ich heute nicht da wo ich bin.